

com. CA 2,099,214

Metallocenes with arylsubstituted indenyl-derivatives as ligands, process for their preparation and their use as catalysts.

Patent Number: ☐ EP0576970, B1

Publication date: 1994-01-05

Inventor(s): BACHMANN BERND DR (DE); ROHRMANN JUERGEN DR (DE); SPALECK WALTER DR (DE); WINTER ANDREAS DR (DE); KUEBER FRANK DR (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested Patent: ☒ JP6100579 ✓

Application Number: EP19930109966 19930622

Priority Number (s): DE19924221244 19920627

IPC Classification: C07F17/00; C08F10/00

EC Classification: C08F297/08, C07F17/00, C07C17/14, C07C45/46, C07C49/67, C08F10/00

Equivalents: AU4149193, CA2099214, ES2112355T, ES2169288T, ☐ FI107449B, FI932961, ☐ RU2118961, ZA9304577

Cited Documents: EP0485821; EP0530647; EP0485823; EP0344887

Abstract

A very active catalyst system for the polymerisation or copolymerisation of olefins consists of a co-catalyst, preferably an aluminoxane or a supported aluminoxane, and a metallocene of the formula I



in which, in the preferred form, M<1> denotes Zr or Hf, R<1> and R<2> denote halogen or alkyl, R<3> denotes alkyl, R<4> to R<12> denote alkyl or hydrogen and R<13> denotes a (substituted) alkylene or heteroatom bridge. The metallocenes, in particular the zirconocenes, produce polymers of very high molecular weight in the industrially particularly interesting temperature range between 50 and 80 DEG C if the catalyst activities are high, and polymers of very high molecular weight, very high stereotacticity and high melting point in the case of prochiral monomers. Moreover, using supported catalyst systems, reactor coatings are avoided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100579

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C07F 17/00	7537-4H	
7/00	A 8018-4H	
C08F 4/64		
10/00	MFG 9053-4J	

審査請求 未請求 請求項の数12 (全29頁)

(21) 出願番号 特願平5-157200
 (22) 出願日 平成5年(1993)6月28日
 (31) 優先権主張番号 P 4 2 2 1 2 4 4 : 8
 (32) 優先日 1992年6月27日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145
 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム
 ・マイン (番地無し)
 (72) 発明者 フランツ・キューバー
 ドイツ連邦共和国デー6370 オーバーウ
 ルセル、プライビスコプフシュトラッセ
 10
 (72) 発明者 ベルント・パッハマン
 ドイツ連邦共和国デー6239 エップシュ
 タイン/タウヌス、クロイツヘック 4
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

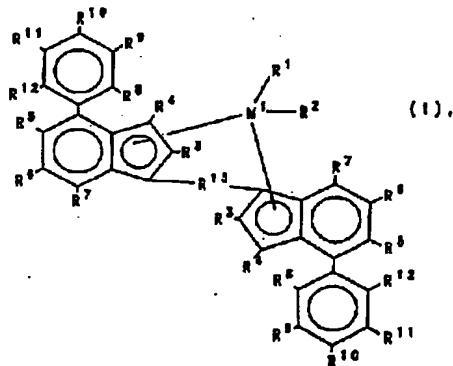
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリール置換インデニル誘導体をリガンドとして含んだメタロセン

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、アリール置換インデニル誘導体をリガンドとして含んだメタロセンを提供する。

【構成】 オレフィンの重合または共重合のための極めて有効な触媒系は、助触媒 (好ましくはアルミノキサンもしくは担持されたアルミノキサン) および式 I

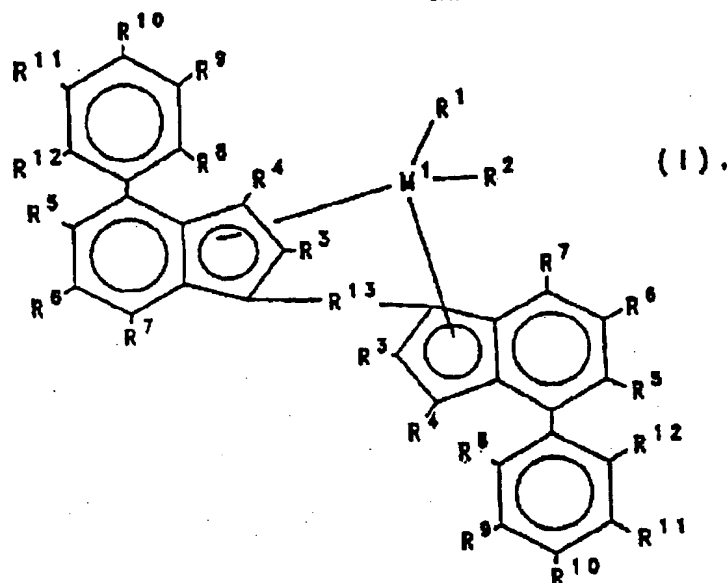


で示されるメタロセンを含む。上記式中、好ましい態様においては、M' は Zr または Hf であり、R¹ と R² は

ハロゲンまたはアリールであり、R³ はアルキルであり、R⁴ ~ R¹² はアルキルまたは水素原子であり、そして R¹³ は (置換された) アルキレンまたはヘテロ原子によるブリッジである。メタロセン (特にジルコノセン) を使用すると、工業的に特に関心の高い温度範囲 (50 ~ 80℃) において高い触媒活性にて、プロキラルモノマーの場合には、極めて高い分子量、極めて高いステレオタクチシティ、および極めて高い融点を有するポリマーが得られる。さらに、担持触媒系を使用することによって、反応器に対する付着物生成を防止することができる。

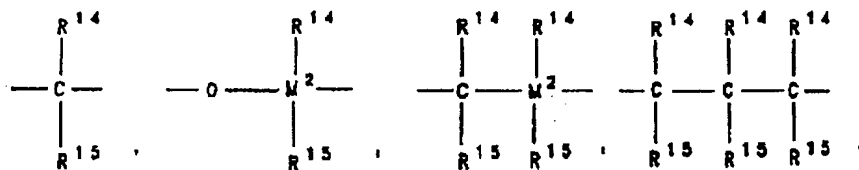
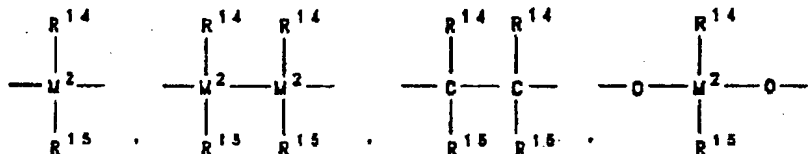
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式I



(式中、
 M^1 は、周期表の第IVb、Vb、またはVIb族からの金属であり； R^1 と R^2 は同一または異なっていて、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アルキルアリール基、 $C_8 \sim C_{10}$ アリールアルケニル基、OH基、またはハロゲン原子であり；2つの R^3 基は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $-NR^{16}_2$ 基、 $-SR$

20 16 基、 $-OSiR^{16}_3$ 基、 $-SiR^{16}_3$ 基、または $-PR^{16}_3$ 基であって、このとき前記 R^{16} は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、または $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であり； $R^4 \sim R^{12}$ は同一または異なっていて、 R^3 に関して規定したとおりであるか、あるいは $R^4 \sim R^{12}$ の隣接基が、それらを連結する原子と一緒に1つ以上の芳香族環または脂肪族環を形成するか、あるいは R^5 と R^8 もしくは R^5 と R^{12} が、それらを連結する原子と一緒に1つの芳香族環または脂肪族環を形成し；そして R^{13} は、



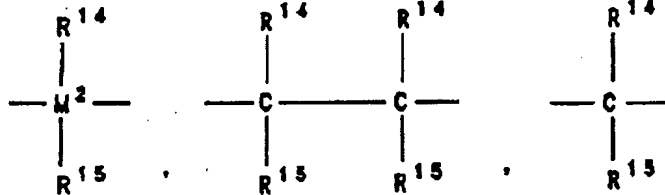
$=BR^{14}$ 、 $=AIR^{14}$ 、 $-Ge-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{14}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{14}$ 、または $=P(O)R^{14}$ であって、このとき R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ フル

50 オロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アルキルアリール基、または $C_8 \sim C_{10}$ アリールアルケニル基であるか、あるいは R^{14} と R^{15} が、それぞれの場合において、それらを連結する原子と一緒に1つ以上の環を形成し、そして M^2 はケイ素、ゲルマニ

3

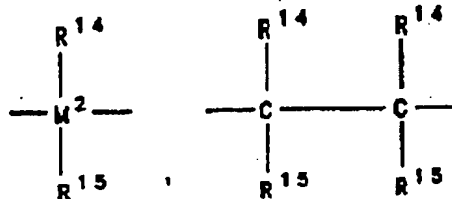
ウム、または錫である)で示される化合物。

【請求項2】 前記式Iにおいて、
M'がジルコニウムまたはハフニウムであり；R¹とR²
が同一であって、C₁～C₃アルキル基またはハロゲン原



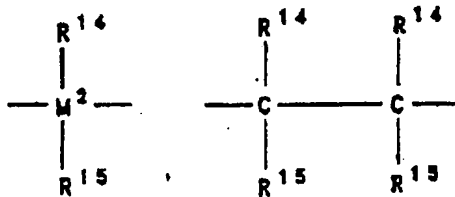
であって、このときM²がケイ素またはゲルマニウムで
あり、R¹⁴とR¹⁵が同一または異なっていて、C₁～C₄
アルキル基またはC₁～C₃アリール基である；請求項
1記載の式Iの化合物。

【請求項3】 前記式Iにおいて、
R⁴とR⁷が水素原子であり；そしてR⁵、R⁶、およびR⁸
～R¹²が同一または異なっていて、水素原子またはC₁
～C₄アルキル基である；請求項1記載の式Iの化合

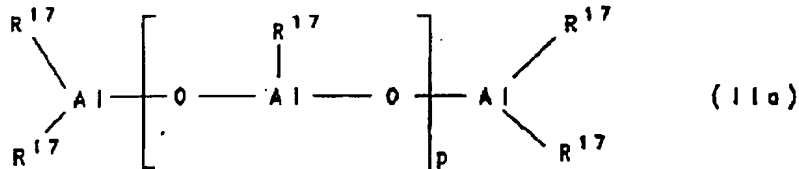


であって、このときM²がケイ素であり、R¹⁴とR¹⁵が
同一または異なっていて、C₁～C₄アルキル基またはC₁
～C₃アリール基である；請求項1記載の式Iの化合
物。

【請求項5】 前記式Iにおいて、
M'がジルコニウムであり；R¹とR²が塩素原子であ
り；R³がメチルまたはエチルであり；R⁴～R¹²が水素
原子であり；そしてR¹³が

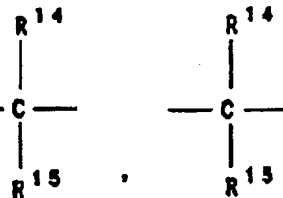


であって、このときM²がケイ素であり、R¹⁴とR¹⁵が
同一または異なっていて、メチル、エチル、n-プロピ



のアルミノキサンおよび／または環状タイプとしての式

子であり；2つのR³基が同一であって、C₁～C₄アル
キル基であり；R⁴～R¹²が同一または異なっていて、
水素原子またはC₁～C₄アルキル基であり；そしてR¹³
が



物。

【請求項4】 前記式Iにおいて、
M'がジルコニウムであり；R¹とR²が同一であって、
塩素原子であり；2つのR³基が同一であって、C₁～C₄
アルキル基であり；R⁴とR⁷が水素原子であり；R⁵、
R⁶、およびR⁸～R¹²が同一または異なっていて、C₁
～C₄アルキル基または水素原子であり；そしてR¹³が

ル、i-プロピル、またはフェニルである；請求項1～
4の一つ以上に記載の式Iの化合物。

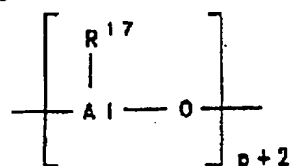
【請求項6】 式 R^a-CH=CH-R^b (式中、R^a
とR^bは同一または異なっていて、水素原子または1～
14個の炭素原子を有する炭化水素基であるか、あるいは
R^aとR^bは、それらを連結する原子と一緒にあって1
つ以上の環を形成することができる)で示されるオレフ
インを、-60～200℃の温度および0.5～100
バールの圧力で、溶液中、懸濁液中、または気相中にお
いて、遷移金属化合物としてのメタロセンから形成され
る触媒と助触媒との存在下にて重合もしくは共重合させ
ることによるオレフィンポリマーの製造法であって、こ
のとき前記メタロセンが請求項1記載の式Iの化合物で
ある、前記製造法。

【請求項7】 使用される前記助触媒が、線状タイプと
しての式IIa

40 としての式IIa

IIb

5



のアルミノキサンであって、このとき上記の式 I I a と I I b において、複数の R¹⁷ 基は同一または異なっていて、C₁~C₆ アルキル基、C₆~C₁₀ アリール基、ベンジル基、または水素原子であり、p は 2~50 の整数である、請求項 6 記載の製造法。

【請求項 8】 使用される助触媒がメチルアルミノキサンである、請求項 6 記載の製造法。

【請求項 9】 式 I のメタロセンが、重合反応に使用される前に、式 I I a および/または式 I I b のアルミノキサンによってあらかじめ活性化される、請求項 6 記載の製造法。

【請求項 10】 助触媒である担持有機アルミニウム化合物と式 I のメタロセンとの反応生成物である担持型重合触媒が使用される、請求項 6 記載の製造法。

【請求項 11】 担体がケイ素の酸化物および/またはアルミニウムの酸化物であり、有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサンである、請求項 10 記載の製造法。

【請求項 12】 請求項 1 記載の式 I のメタロセンを、オレフィンの重合または共重合において触媒成分として使用すること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アリール置換インデニル誘導体をリガンドとして含んだ新規なメタロセンに関する。前記メタロセンは、高いアイソタクチシティ、狭い分子量分布、および極めて高い分子量を有するポリオレフィンを製造する際の触媒成分として非常に有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 フィルム、シート、または大形の中空物品もしくは成形品（例えばパイプ）の製造に対しては、高い分子量のポリオレフィンが特に重要である。

【0003】 文献によれば、溶解性のメタロセン化合物をアルミノキサン (aluminoxane) もしくは他の助触媒（そのルイス酸性により、中性のメタロセンをカチオンに転化させ、それを安定化させることができる）と組み合わせて使用してポリオレフィンを製造することが開示されている。

【0004】 ビス（シクロペンタジエニル）ジアルキルジルコニウムまたはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハライドをベースとした溶解性のメタロセン化合物をアルミノキサンオリゴマーと組み合わせると、エチレンを良好な活性で、またプロピレンを適度な活性

6

(11b)

で重合させることができる。狭い分子量分布と中程度の分子量を有するポリエチレンが得られる。この方法で製造されたポリプロピレンはアタクチックであり、かなり低い分子量を有する。

10 【0005】 アイソタクチックポリプロピレンの製造は、懸濁重合にて二塩化エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジルコニウムとアルミノキサンとを併用することによって達成される（EP 185 918 を参照）。こうして得られるポリマーは狭い分子量分布を有する。該プロセスの欠点は、工業的に適用される重合温度では、極めて低い分子量を有するポリマーだけしか製造されない、という点である。

20 【0006】 メタロセンとアルミノキサンとを併用する特殊な予備活性化法も提唱されており、この方法によれば、触媒系の活性が大幅に増大し、またポリマーのグレインモルロジー (grain morphology) がかなり改良される（DE 37 26 067 を参照）。しかしながら、この予備活性化法では、分子量は殆ど増大しない。

【0007】 二塩化エチレンビスインデニルハフニウム、二塩化エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ハフニウム、およびメチルアルミノキサンをベースとした触媒も知られており、この触媒を使用することによって、比較的高い分子量のポリプロピレンを懸濁重合により製造することができる [J. Am. Chem. Soc. (1987), 109, 6544 を参照]。しかしながら、工業的に適用される重合条件下にてこの方法で得られるポリマーのグレインモルロジーは満足できるものではなく、また使用される触媒系の活性も比較的低い。触媒のコストが高いため、これらの触媒系を使用した重合は費用がかかる。

30 【0008】ブリッジによって固定された芳香族π-リガンドが、2-位（DE 40 35 886 を参照）に、または2-位と4-位（DE 41 28 238 を参照）に置換基を有しているというメタロセンを使用することによって、分子量の大幅な増大が達成された。

【0009】 2-, 4-, および6-位に置換基を有する芳香族π-リガンドを使用することによって（DE 41 39 596 を参照）、また4, 5-ベンゾインデニルのタイプの芳香族π-リガンドを使用することによって（DE 41 39 595 を参照）分子量のさらなる増大が達成された。

50 【0010】 置換基を有する上記メタロセンは、70℃の重合温度にて既にかなり有効である。しかしながら、

70℃という工業的に最適な重合温度にて得られる分子量は、多くの工業的用途（例えば、パイプや大形中空物品用、および特に繊維用ポリマーの製造）に対してはまだ低すぎる。

【0011】コストのかからない大規模生産という制約条件下で、可能な最も高い反応温度で重合を行わなければならない。なぜなら、比較的高い重合温度にて生成される反応熱は、ごくわずかな冷却媒体を使用すれば消散できるからである。したがって、冷却水回路をかなり小さなスケールでつくることができる。

【0012】ポリマーがソリッドとして形成されるプロセスにおいて、溶解性の（均質な）メタロセン／メチルアルミノキサン触媒系を使用したときに生じる欠点は、反応器の器壁や攪拌機に厚い付着物が形成されるということである。これらの付着物は、メタロセン、またはアルミノキサン、またはその両方が懸濁媒体中の溶液という形をとっている場合に、ポリマー粒子の凝集によって形成される。反応器システムにおけるこうした種類の付着物は定期的に除去しなければならない。なぜなら、付着物はすぐに相当な厚さとなり、高い強度を有し、冷却媒体との熱交換を妨げるからである。

【0013】したがって、メタロセンを担持された形態で使用するのが有利である。あらゆる重合プロセスにおいて広く使用することのできるメタロセンを担持するための効率的且つ簡単な方法が提唱されている（EP 92 107331.8 を参照）。

【0014】メタロセン触媒を使用して、プロキラルモノマー（例えばプロピレン）の立体特異重合を行ったときのさらなる欠点は、アイソタクチシティが比較的低いということであり、この結果、アイソタクチックポリプロピレンの場合には融点が低くなる。2-位と4-位に置換基を有する特定のメタロセン、特に二塩化rac-ジメチルシリルビス（2-メチル-4-イソプロピルイ

ンデニル）ジルコニウムとメチルアルミノキサンとを組み合わせると、プロピレンの場合、高いアイソタクチシティを有する（したがって高い融点を有する）ポリマーが得られる（DE 41 28 238 を参照）。それにもかかわらず、達成される融点は、いくつかの産業用途向けとして工業的に適用される重合温度（例えば70℃）に対して低すぎる。

【0015】しかしながら、低い融点が必要とされる産業用途もある。

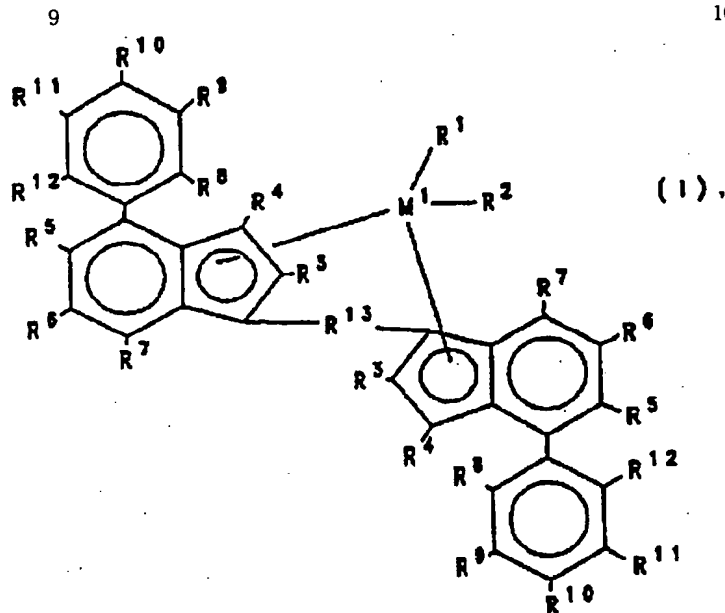
10 【0016】本発明の目的は、極めて高い分子量を有するポリマーを製造するプロセスおよび／または触媒系を見いだすことにある【プロキラルモノマーのアイソスペシフィック重合（isospesific polymerization）の場合には、高いアイソタクチシティのポリマーを高収率で得ること】。担体を使用すると、付着物の形成と高い割合の微細粒子によって引き起こされる、従来技術からの公知の欠点が防止される。水素を分子量調節剤として使用すると、工業的に興味ある分子量の全範囲を単一のメタロセンでカバーすることが可能となる。

【0017】特定のインデニル誘導体をリガンドとして含んだメタロセンが、高分子量のポリオレフィン（特に、プロキラルモノマーの使用による、極めて高い分子量と極めて高いアイソタクチシティを有するアイソタクチックポリオレフィン）の製造において適切な触媒（触媒成分）であることが見いだされている。

【0018】これらの溶解性メタロセンと担持された有機アルミニウム触媒成分とを反応させると、活性化のための追加の助触媒を必要とせず、且つ反応器付着物の形成を完全に防止する触媒系が得られる。

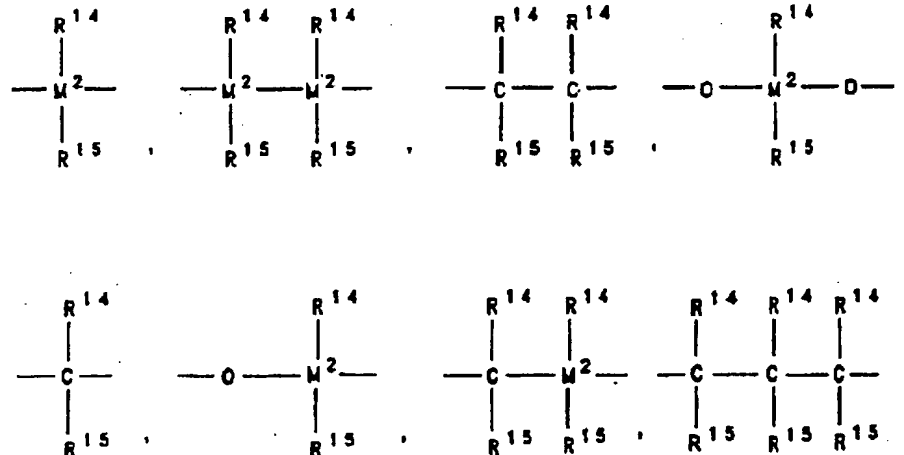
30 【0019】

【課題を解決するための手段】したがって本発明は、式1



(式中、M'は、周期表の第IVb、Vb、またはVI
b族からの金属であり；R'とR'は同一または異なっ
いて、水素原子、C₁～C₁₀アルキル基、C₁～C₁₀アル
コキシ基、C₆～C₁₀アリール基、C₆～C₁₀アリールオ
キシ基、C₂～C₁₀アルケニル基、C₇～C₁₀アリールアル
キル基、C₇～C₁₀アルキルアリール基、C₆～C₁₀アリ
ールアルケニル基、OH基、またはハロゲン原子であ
り；2つのR'基は同一または異なっていて、水素原子
、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよいC₁～
C₁₀アルキル基、C₆～C₁₀アリール基、-NR¹⁶基、

-SR¹⁶基、-OSiR¹⁶基、-SiR¹⁶基、または
-PR¹⁶基であって、このとき前記R¹⁶は、ハロゲン
原子、C₁～C₁₀アルキル基、またはC₆～C₁₀アリール
基であり；R'¹～R'¹²は同一または異なっていて、R'³
に関して規定したとおりであるか、あるいはR'⁴～R'¹²の
隣接基が、それらを連結する原子と一緒に1つ以
上の芳香族環または脂肪族環を形成するか、あるいはR'⁵
とR'⁸もしくはR'⁵とR'¹²が、それらを連結する原子と
一緒に1つの芳香族環または脂肪族環を形成し；
そしてR'¹³は、



=BR¹⁴、=AIR¹⁴、-Ge-、-O-、-S-、=
SO、=SO₂、=NR¹⁴、=CO、=PR¹⁴、または
=P(O)R¹⁴であって、このときR¹⁴とR¹⁵は同一ま
たは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₁₀
アルキル基、C₁～C₁₀フルオロアルキル基、C₁～C₁₀
アルコキシ基、C₆～C₁₀アリール基、C₆～C₁₀フル
オロアリール基、C₆～C₁₀アリールオキシ基、C₂～C₁₀
アルケニル基、C₇～C₁₀アリールアルキル基、C₇～

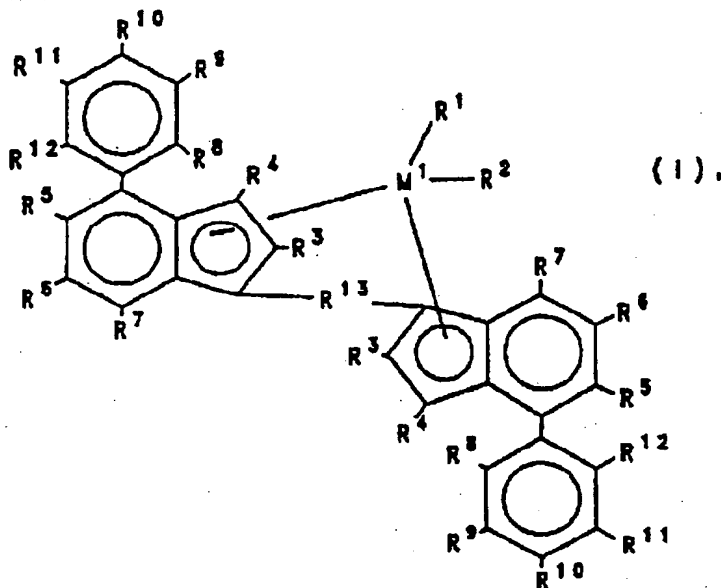
C₁₀アルキルアリール基、またはC₆～C₁₀アリールアル
ケニル基であるか、あるいはR¹⁴とR¹⁵が、それぞれ
の場合において、それらを連結する原子と一緒に1つ
以上の環を形成し、そしてM²はケイ素、ゲルマニ
ウム、または錫である)で示される化合物に関する。

【0020】本発明はさらに、式R'-CH=CH-R'
(式中、R'とR'は同一または異なっていて、水素原子
または1～14個の炭素原子を有する炭化水素基である

か、あるいは R^* と R^b は、それらを連結する原子と一緒に1つ以上の環を形成することができる)で示されるオレフィンを、 $-60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度および $0.5 \sim 100$ バールの圧力で、溶液中、懸濁液中、または気相中において、遷移金属化合物としてのメタロセンか

ら形成される触媒と助触媒との存在下にて重合もしくは共重合させることによるオレフィンポリマーの製造法に関するものであって、このとき前記メタロセンが前記式Iの化合物である。

【0021】本発明による化合物は式I



で示されるメタロセンであり、このとき M' は、周期表の第IVb、Vb、またはVIb族からの金属であって、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、またはタングステンであり、好ましいのはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

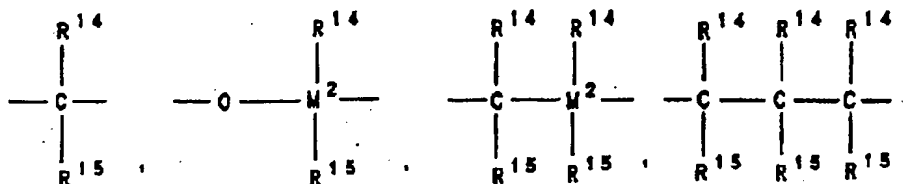
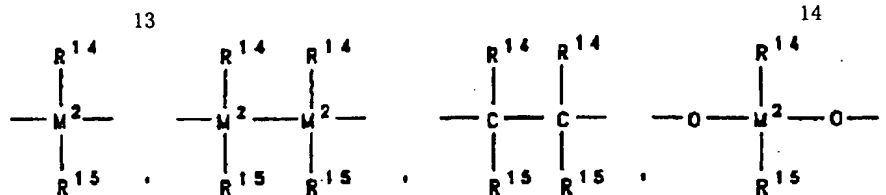
【0022】 R^1 と R^2 は同一または異なっていて、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル基)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基(好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基(好ましくは $C_6 \sim C_8$ アリール基)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基(好ましくは $C_6 \sim C_8$ アリールオキシ基)、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基(好ましくは $C_2 \sim C_4$ アルケニル基)、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基(好ましくは $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基)、 $C_7 \sim C_{10}$ アルキルアリール基(好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールアルケニル基(好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリールアルケニル基)、またはハロゲン原子(好ましくは塩素原

子)である。

【0023】 $R^3 \sim R^{12}$ は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子(好ましくはフッ素、塩素、または臭素原子)、ハロゲン化されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基(好ましくは $C_6 \sim C_8$ アリール基)、 $-NR^{13}$ 基、 $-SR^{14}$ 基、 $-OSiR^{15}$ 基、 $-SiR^{16}$ 基、または $-PR^{17}$ 基であって、このとき前記 R^{13} は、ハロゲン原子(好ましくは塩素原子)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基)、または $C_6 \sim C_{10}$ アリール基(好ましくは $C_6 \sim C_8$ アリール基)である。

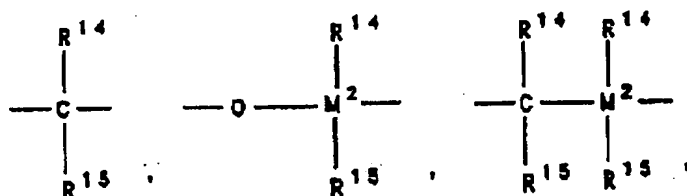
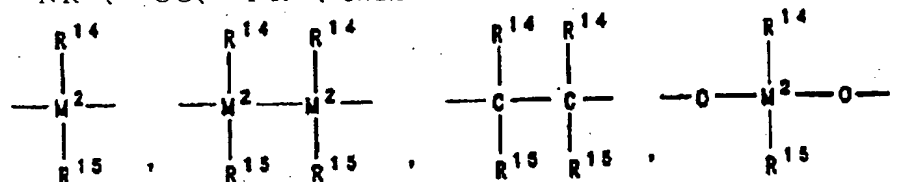
【0024】 $R^4 \sim R^{12}$ の隣接基は、それらを連結する原子と一緒に、芳香族環(好ましくは6員の芳香族環)または脂肪族環(好ましくは4～8員の脂肪族環)を形成することができる。

40 【0025】 R^{13} は、



$=BR^{14}$ 、 $=AIR^{14}$ 、 $-Ge-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{14}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{14}$ 、または

$=P(O)R^{14}$ であり、好ましくは、

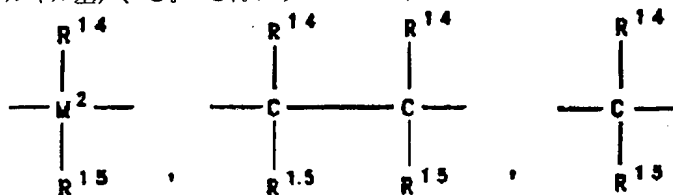


$=BR^{14}$ 、 $=AIR^{14}$ 、 $-Ge-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{14}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{14}$ 、または
 $=P(O)R^{14}$ であり、このとき R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_1$ アルキル基（好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、特にメチル基）、 $C_1 \sim C_1$ フルオロアルキル基（好ましくは $C_1 \sim C_4$ フルオロアルキル基）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基（好ましくは $C_6 \sim C_8$ アリール基）、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール基（好ましくはペンタフルオロフェニル基）、 $C_1 \sim C_1$ アルコキシ基（好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、特にメトキシ基）、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基（好ましくは $C_2 \sim C_4$ アルケニル基）、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基（好ましくは $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基）、 $C_8 \sim C_{10}$ アリ-

ルアルケニル基（好ましくは $C_8 \sim C_{12}$ アリールアルケニル基）、または $C_7 \sim C_{10}$ アルキルアリール基（好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基）であるか、あるいは R^{14} と R^{15} が、それぞれの場合において、それらを連結する原子と一緒に1つ以上の環を形成する。

【0026】 M^2 はケイ素、ゲルマニウム、または錫であり、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0027】式Iの化合物に対し、 M^1 はジルコニウムまたはハフニウムであること； R^1 と R^2 は同一であつて、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはハロゲン原子であること；2つの R^3 基は同一であつて、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であること； $R^4 \sim R^{12}$ は同一または異なっていて、水素または $C_1 \sim C_4$ アルキル基であること；そして R^{13} は



であること（式中、 M^2 はケイ素又はゲルマニウムであ

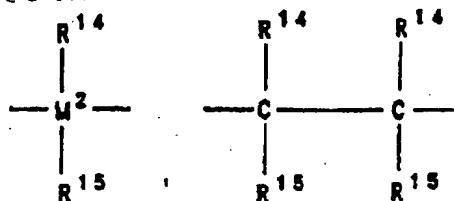
り、 R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、 $C_1 \sim C_4$ ア

15

ルキル基または $C_1 \sim C_{10}$ アリール基である) ; が好ましい。

【0028】式Iの化合物に対してはさらに、 R^4 と R^7 が水素であり、そして R^5 、 R^6 、および $R^8 \sim R^{12}$ が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または水素であるのが好ましい。

【0029】式Iの化合物に対しては、 M^1 がジルコニウムであり、 R^1 と R^2 が同一であって塩素原子であり、 R^3 が同一であって $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 R^4 と R^7 が水素であり、 R^5 、 R^6 、および $R^8 \sim R^{12}$ が同一または異なっていて、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または水素であり、そして R^{13} が

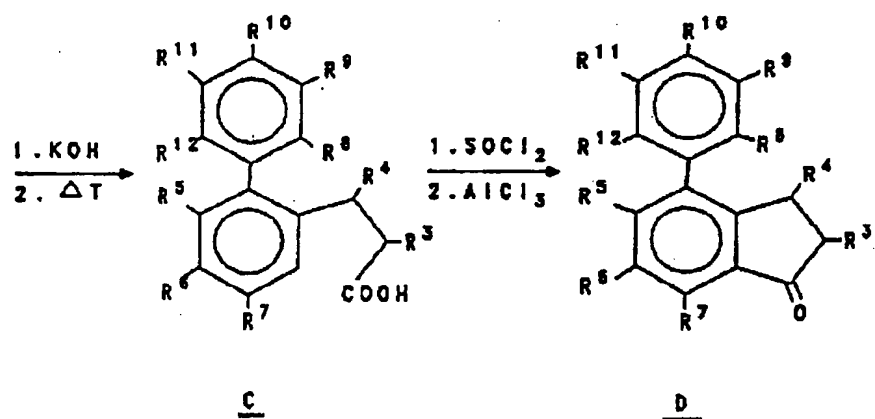
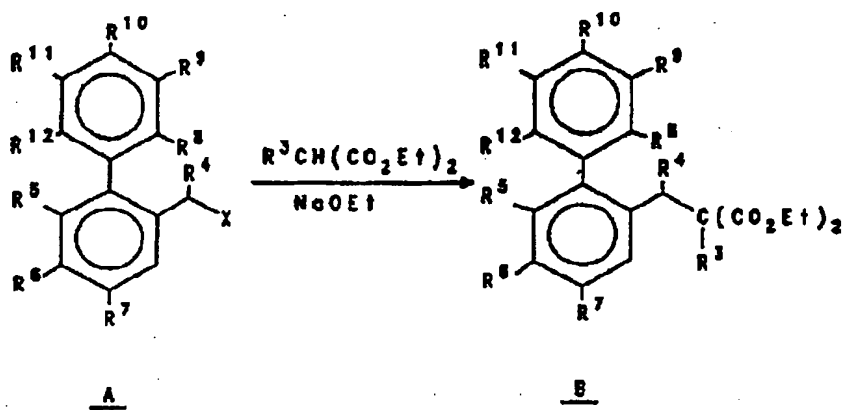


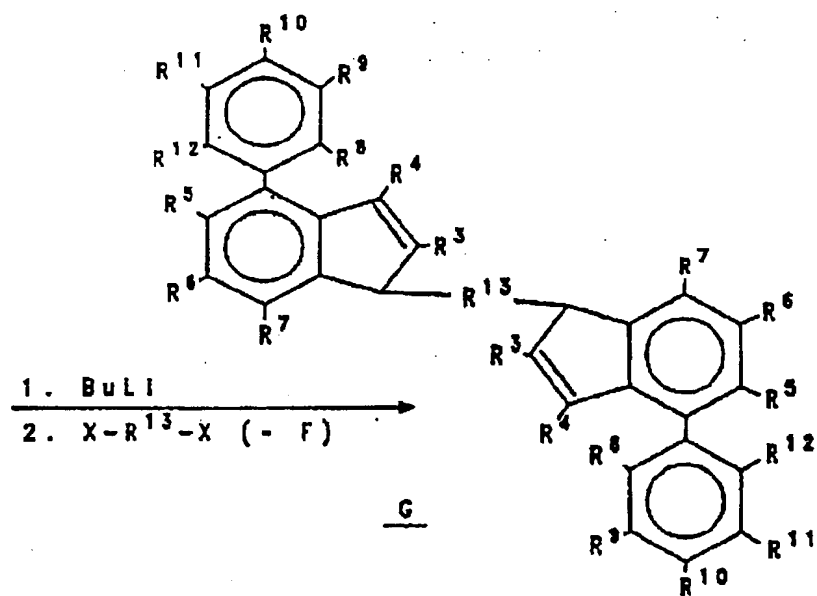
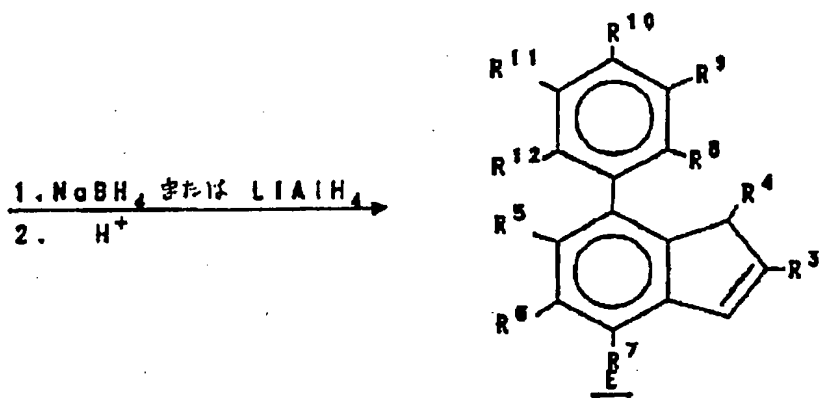
16

(式中、 M^2 はケイ素であり、 R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または $C_1 \sim C_{10}$ アリール基である)であるのが特に好ましい。

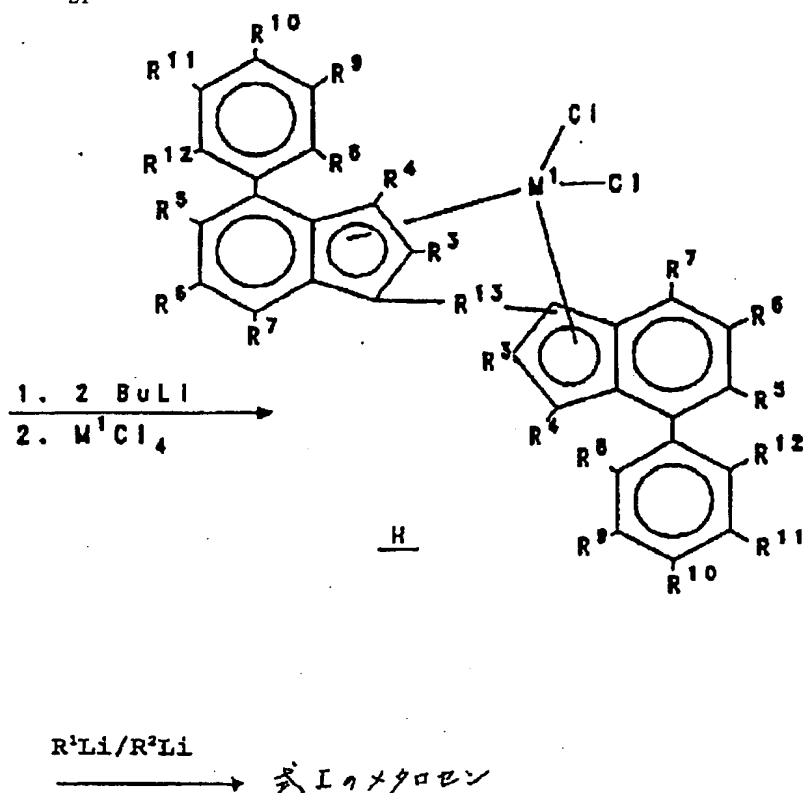
【0030】メタロセンIの製造は、文献にて公知となっているプロセスによって行われ、以下の反応スキームで示される。

【0031】





X = 求核離脱基, 例としてハロゲンまたはトシル



式Aの2-フェニルベンジルのハロゲン化誘導体は市販されており、また文献にて公知の方法によって製造することもできる。

【0032】式Bの化合物への転化は、塩基性の条件下にて（例えば、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液において）置換マロン酸エステルと反応させることによ

【0033】式Bの化合物がアルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム）によって加水分解され、そして生成したジカルボン酸が、高温での処理によって脱炭酸されて式Cの化合物が得られる。

【0034】式Dの対応するフェニル-1-インダノンを得るための閉環は、塩素化試剤（例えば、 SOCl_2 ）と反応させて対応する酸塩化物を生成させ、引き続き不活性溶媒中でフリーデル・クラフツ触媒（例えば、塩化メチレンまたは CS_2 中にて AlCl_3 、またはポリリン酸）を使用して環化させることによって行われ

【0035】式Eの7-フェニルインデン誘導体への転化は、不活性溶媒（例えば、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン）中にて、水素化物イオン移動試剤（例えば、ホウ水素化ナトリウムや水素化アルミニウムリチウム）もしくは水素および適切な触媒を使用して還元して対応するアルコールを生成させ、引き続き酸性条件下にて（例えば、p-トルエンスルホン酸または鉍酸水溶液の存在下にて）脱水反応を起こさせるか、あるいは脱水

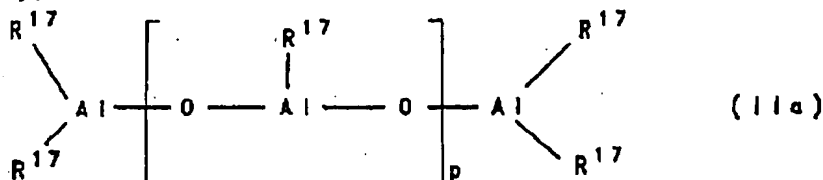
用物質（例えば、硫酸マグネシウム、無水硫酸銅、またはモレキュラーシーブ）と反応させることによって行われる。

【0036】式Gのリガンド系の作製、式Hの橋かけしたキラルメタロセンへの転化、および所望のラセミ体の単離については、すでに知られているとおりである。式Eのフェニルインデン誘導体が、不活性溶媒中にて強塩基（例えば、ブチルリチウムや水素化カリウム）を使用して脱プロトンされ、式Fの試剤と反応して式Gのリガンド系を生成する。引き続きこのリガンド系が、不活性溶媒中にて2当量の強塩基（例えば、ブチルリチウムや水素化カリウム）によって脱プロトンされ、そして適切な溶媒中で適切な金属四塩化物（例えば、四塩化ジルコニウム）と反応される。適切な溶媒としては、脂肪族もしくは芳香族溶媒（例えば、ヘキサンやトルエン）、エーテル溶媒（例えば、テトラヒドロフランやジエチルエーテル）、ハロゲン化炭化水素（例えば塩化メチレン）、およびハロゲン化芳香族炭化水素（例えばo-ジクロロベンゼン）などがある。ラセミ体とメソ体の分離は、適切な溶媒を使用して抽出または再結晶することによって行われる。

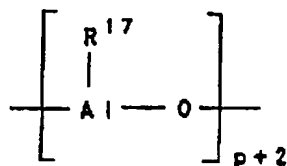
【0037】式Iのメタロセンを得るための誘導は、例えば、アルキル化剤（例えばメチルリチウム）と反応させることによって行うことができる。

【0038】本発明によるメタロセンIは、オレフィンの重合に対して高活性の触媒成分である。キラルメタロ

センをラセミ化合物として使用するのが好ましい。しかしながら、(+)体または(-)体の純粋な鏡像異性体も使用することができる。純粋な鏡像異性体を使用すると、光学活性のポリマーの製造が可能となる。しかしながら、メタロセンのメソ体は取り除かなければならない。なぜなら、これらの化合物における重合活性中心(金属原子)は、中心金属原子での鏡対称(mirrored symmetry)によってもはやキラルではな



のアルミノキサンおよび/または環状タイプとしての式



のアルミノキサンであるのが好ましい。このとき式I I aとI I bにおいて、複数のR¹⁷基は同一または異なっていて、C₁~C₄アルキル基、C₆~C₁₀アリール基、ベンジル基、または水素原子であり、pは2~50の整数(好ましくは10~35の整数)である。

【0040】基R¹⁷は同一であるのが好ましく、メチル、イソブチル、フェニル、またはベンジルが好ましく、特に好ましいのはメチルである。

【0041】基R¹⁷が異なる場合は、R¹⁷はメチルと水素、またはメチルとイソブチルが好ましく、このとき水素とイソブチルは0.01~40%の程度(基R¹⁷の数)で存在するのが好ましい。

【0042】アルミノキサンは、公知のプロセスにしたがって種々の方法で作製することができる。例えば1つの方法は、不活性溶媒(例えばトルエン)中で、アルミニウム炭化水素化合物(aluminum hydrocarbon compound)および/またはヒドリドアルミニウム炭化水素化合物と水とを〔気体、固体、液体、または結合形(例えば結晶水として)にて〕反応させる、という方法である。異なった基R¹⁷を含んだアルミノキサンを作製するためには、2種の異なったトリアルキルアルミニウム化合物を、例えば所望の組成にしたがって水と反応させる。

【0043】アルミノキサンI I aとI I bの正確な構造は明らかでない。

【0044】作製方法にかかわらず、アルミノキサン溶液はいずれも、共通して種々の含量の未反応アルミニウム出発化合物を、遊離形態または付加物として含む。

【0045】メタロセンを重合反応において使用する前に、式I I aおよび/またはI I bのアルミノキサンに

く、したがって高アイソタクチックのポリマーを得ることができないからである。メソ体を除去しない場合は、アイソタクチックポリマーの他にアタクチックポリマーが形成される。ある特定の用途に対しては(例えばソフトモルディング)、メソ体を除去しないことが望ましい場合もある。

【0039】本発明によれば、使用する助触媒は、線状タイプとしての式I I a

I I b

(11b)

よってメタロセンを再活性化することができる。これにより、重合活性が大幅に増大し、グレインモルホロジーが改良される。遷移金属化合物の再活性化は溶液中にて行われる。メタロセンは、アルミノキサンの不活性炭化水素溶液中に溶解するのが好ましい。適切な不活性炭化水素は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である。トルエンが好ましい。

【0046】溶液中のアルミノキサンの濃度は、約1重量%~飽和限界、好ましくは5~30重量%であり、いずれの場合も溶液の総重量を基準としている。メタロセンは同じ濃度で使用する事ができるが、アルミノキサン1モル当たり10⁻⁴~1モルの量にて使用するのが好ましい。予備活性化(preactivation)は、5分~60時間(好ましくは5~60分)行われる。温度は-78~100℃(好ましくは0~70℃)である。

【0047】メタロセンを使用し、そして好ましくは重合において使用されるオレフィン(または複数種のオレフィンのうちの1種)を使用して、予備重合(prepolymerization)を行うことができる。

【0048】メタロセンを担体に施すこともできる。適切な担体物質としては、例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、または他の無機担体物質(例えば塩化マグネシウム)などがある。他の適切な担体物質としては、微粉形態のポリオレフィン粉末がある。

【0049】担体(例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、他の無機担体物質、または微粉形態のポリオレフィン粉末)に助触媒(すなわち有機アルミニウム化合物)を施し、次いでこれをメタロセ

ンと反応させるのが好ましい。

【0050】使用することのできる無機担体は、酸素-水素炎中でのハロゲン元素の燃焼による火炎熱分解 (flame pyrolysis) によって生成される酸化物であるか、あるいは特定の粒径分布と特定の粒子形状をもったシリカゲルとして作製することもできる。

【0051】担持された助触媒の作製は、例えば、EP 92 107 331. 8 に記載の説明にしたがって以下のような方法で行うことができる。60バールのポンプシステムを装備した防爆式のステンレス鋼製反応器を使用し、不活性ガスを供給し、ジャケット冷却および強制循環システムによる熱交換を介しての別の冷却回路によって温度制御を行う。ポンプシステムが、反応器底部の連結部を介して反応器内容物を吸引し、強制的にミキサー中に送り込み、そして熱交換器を経て上昇ラインを通過して反応器に戻される。混合は、供給ラインが狭いチューブ交差部分を含むよう設計され、このとき増大した流量が生成され、そしてその乱流ゾーンにおいて、狭い供給ラインが軸方向に且つ流れ方向とは反対向きに設けられ、そしていずれの場合も、40バールのアルゴンの加圧下、規定量の水と共にサイクルの形で供給することができる。反応は、ポンプ回路中のサンプラーによりモニターされる。

【0052】しかしながら一般には、他の反応器も適切である。

【0053】16 dm³ の容積を有する上記反応器では、不活性条件下で5 dm³ のデカンを導入する。0.5 dm³ (=5.2モル) のトリメチルアルミニウムを25℃にて加える。アルゴン流動床において120℃であらかじめ乾燥しておいた250 gのシリカゲルSD 3 216-30 (Grace AG) を、固体漏斗 (solid funnel) を介して反応器中に計量し、スターラーとポンプシステムによって均質に分配する。トータルで76.5 gの水を、3.25時間にわたって、15秒ごとに0.1 cm³ ずつ反応器に導入する。アルゴンと発生ガスによって引き起こされる圧力を、圧力調整弁により10バールにて一定に保持する。全ての水を導入した後、ポンプシステムのスイッチを切り、25℃にて攪拌をさらに5時間継続する。

【0054】このようにして得られる担持助触媒を、n-デカン中の10%濃度懸濁液として使用する。アルミニウムの含量は、懸濁液1 cm³ 当たり1.06ミリモルのAlである。単離された固体は31重量%のアルミニウムを含有し、懸濁媒体は0.1重量%のアルミニウムを含有する。

【0055】担持助触媒を作製する他の方法がEP 92 107 331. 8 に記載されている。

【0056】次いで、溶解したメタロセンを担持助触媒と共に攪拌することによって、本発明によるメタロセンを担持助触媒に施す。溶媒を除去し、助触媒とメタロセ

ンの両方が不溶である炭化水素で置き換える。

【0057】担持触媒系を得るための反応は、-20～+120℃ (好ましくは0～100℃、特に好ましくは15～40℃) の温度にて行われる。脂肪族の不活性懸濁媒体 (例えば、n-デカン、ヘキサン、ヘプタン、またはディーゼル油) 中、1～40重量%濃度 (好ましくは5～20重量%濃度) の懸濁液としての助触媒を、不活性溶媒 (例えば、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、またはジクロロメタン) 中のメタロセン溶液と、あるいは微粉固体状のメタロセンとを混合することによって、メタロセンを担持助触媒と反応させる。これとは逆に、メタロセンの溶液を固体状の助触媒と反応させることもできる。

【0058】反応は、不活性条件下にて強力なミキシングによって、例えば100/1～10,000/1 (好ましくは100/1～3,000/1) のAl/M'モル比で、5～120分 (好ましくは10～60分、特に好ましくは10～30分) の反応時間にて攪拌することによって行われる。

【0059】担持触媒系を作製するための反応時間中、特に可視領域に最大吸収を有する本発明のメタロセンの使用において、反応混合物の色の変化が起こり、このことは反応の進行をモニターするのに使用することができる。

【0060】反応時間が完了したら、上澄み溶液を、例えば濾過またはデカンテーションによって分離する。形成された触媒中の可溶成分を除去するために、特に未反応のメタロセン (したがって可溶性のメタロセン) を除去するために、残留している固体を、不活性の懸濁媒体 (例えば、トルエン、n-デカン、ヘキサン、ディーゼル油、またはジクロロメタン) で1～5回洗浄する。

【0061】このようにして作製された担持触媒系は、減圧にて粉末として乾燥することもできるし、あるいは溶媒を使用して再懸濁し、上記不活性懸濁媒体の1つ中の懸濁液として重合系中に計量することもできる。

【0062】本発明によれば、アルミノキサンの代わりに、あるいはアルミノキサンに加えて、式R^{1a}, NH₂, BR^{1a}, R^{1a}, PH₂, BR^{1a}, R^{1a}, CBR^{1a}, およびBR^{1a}, で示される化合物を適切な助触媒として使用することができる。これらの式において、xは1～4 (好ましくは3) の数であり、基R^{1a}は同一または異なっていて (好ましくは同一)、C₁～C₁₀アルキル、C₆～C₁₀アリールであるか、あるいは2つのR^{1a}基が、それらを連結する原子と一緒に環を形成し、基R^{1a}は同一または異なっていて (好ましくは同一)、アルキル、ハロアルキル、もしくはフッ素原子で置換されていてもよいC₁～C₁₀アリールである。特に好ましくは、R^{1a}はエチル、プロピル、ブチル、またはフェニルであり、そしてR^{1a}はフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、

キシリル、またはトリルである (EP 277 003, EP 277 004 および EP 426 638 を参照)。

【0063】上記の助触媒が使用される場合、実際の (活性) 重合触媒は、前記化合物の1種とメタロセンとの反応生成物を含む。こうしたことから、この反応生成物は、あらかじめ適切な溶媒を使用した別個の工程にて、重合反応器の外で作製するのが好ましい。

【0064】本発明によれば、一般には助触媒は、そのルイス酸性によって中性のメタロセンをカチオンに転化させることができ、且つこのカチオンを安定化することのできるいかなる化合物でもよい (“置換活性配位”)。さらに、助触媒またはそれから形成されたアニオンは、形成されたメタロセンカチオンとさらなる反応を起こしてはならない (EP 427 697 を参照)。

【0065】オレフィン中に存在する触媒毒を除去するために、アルキルアルミニウム化合物 (例えば、トリメチルアルミニウムやトリエチルアルミニウム) を使用して精製することが望ましい。この精製操作は、重合系それ自体において行うこともできるし、あるいはオレフィンを Al 化合物と接触させてから重合系中に導入し、その後再度除去することもできる。

【0066】重合または共重合は、溶液中、懸濁液中、または気相中において、1つ以上の工程にて連続方式またはバッチ式により、 $-60 \sim 200^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$) の温度で公知の方法にしたがって行われる。重合または共重合は、式 $\text{R}^* - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}^*$ で示されるオレフィンを使用して行われる。前記式において、 R^* と R^* は同一または異なっていて、水素原子または1~14個の炭素原子を有するアルキル基である。しかしながら、 R^* と R^* は、それらを連結する炭素原子と一緒に交差に環を形成することができる。このようなオレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキサン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ノルボルネン、およびノルボルナジエン等がある。特に、プロピレンとエチレンが重合される。

【0067】必要に応じて、水素が、分子量調節剤としておよび/または活性を増大させるために加えられる。重合系の全体としての圧力は $0.5 \sim 100$ バールである。重合は、 $5 \sim 64$ バールの工業的に特に関心の高い圧力範囲で行うのが好ましい。

【0068】メタロセンは、重合において、溶媒 1 dm^3 当たりまたは反応器容積 1 dm^3 当たり、 $10^{-13} \sim 10^{-8}$ モル (好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-7}$ モル) の遷移金属という濃度で使用される。アルミノキサンは、溶媒 1 dm^3 当たりまたは反応器容積 1 dm^3 当たり、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ モル (好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-2}$ モル) の濃度で使用される。上記した他の助触媒は、メタロセンに関して

ほぼ等モル量で使用される。しかしながら一般には、より高い濃度も可能である。

【0069】重合が懸濁重合または溶液重合として行われる場合、チーグラー低圧プロセスに対して通常用いられる不活性溶媒が使用される。例えば、重合は、脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素 (例えば、プロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサン) 中で行われる。さらに、ベンジンや水素化ディーゼル油フラクションを使用することもできる。トルエンも使用することができる。重合は、液状モノマーを使用して行うのが好ましい。

【0070】不活性溶媒が使用される場合は、モノマーがガス状もしくは液状形態で計量される。

【0071】重合は、所望するいかなる反応時間も適用することができる。なぜなら、本発明にしたがって使用される触媒系は、重合活性に関して時間依存性の低下を殆ど示さないからである。

【0072】触媒を加える前に、特に担持触媒系 (本発明によるメタロセン、本発明による担持助触媒もしくはメタロセン、およびポリオレフィン微粉末に担持させた形の有機アルミニウム化合物を含む) を加える前に、重合系を不活性にするために (例えば、オレフィン中に存在している触媒毒を除去するために)、さらに他のアルキルアルミニウム化合物 (例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、またはイソブチルアルミニウム) を反応器に導入してもよい。本化合物は、反応器内容物の 1 kg 当たり $100 \sim 0.01$ ミリモルの Al という濃度で重合系に加えられる。トリイソブチルアルミニウムおよびトリエチルアルミニウムを、反応器内容物の 1 kg 当たり $10 \sim 0.1$ ミリモルの Al という濃度で加えるのが好ましい。これにより、担持触媒系の合成において、 Al/M^* のモル比を低レベルにて選択することができるようになる。

【0073】しかしながら一般には、重合反応の触媒作用を促進するためのさらなる物質を使用する必要はない。すなわち、本発明の触媒系は、オレフィンの重合のための単独の触媒として使用することができる。

【0074】本発明によるプロセスは、前述のメタロセンを使用することにより、極めて高い分子量のポリマーが得られるということの特徴としており、プロキラルモノマーの場合は、極めて高い分子量と極めて高いステレオタクチシティ (stereotacticity) を有するポリマーが得られ、工業的に特に関心の高い温度範囲 ($50 \sim 80^{\circ}\text{C}$) において高い触媒活性が保持される。

【0075】特に、本発明によるジルコノセンは、プロキラルオレフィンの立体特異重合の場合 (例えばポリプロピレン) には、高いアイソタクチシティを有するポリ

マーが得られることを特徴とする。

【0076】特に、プロピレンのアイソスペシフィック重合 (isospecific polymerization) の場合には、長いアイソタクチックのシーケンス長と高い融点を有するアイソタクチックポリプロピレンが得られる。

【0077】さらに、本発明の担持触媒系は反応器の器壁に付着物が付くのを防止する。

【0078】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0079】全ガラス製の装置を減圧にて乾燥し、アルゴンでフラッシングした。操作はすべて、水分と酸素を取り除いたシュレンク容器 (Schlenk vessel) 中で行った。使用する溶媒は、いずれの場合も、アルゴン雰囲気にてNa/K合金上で新たに蒸留し、シュレンク容器中に貯蔵した。

【0080】アルミノキサン中のAl/CH₃比の測定は、H₂SO₄を使用したサンプルの分解と生成した加水分解ガスの容積の測定によって、そしてサンプル中のアルミニウムの錯滴定によって、そして溶解してシュワツェンバッハ法 (Schwarzenbach method) により行った。

【0081】担持アルミニウム化合物 (シリカゲル上メチルアルミノキサン) ー以後、“MAO on SiO₂”と記載するーを使用する実施例3~5に対しては、n-デカン中約10重量%濃度の懸濁液を作製した。本懸濁液は、アルミニウム測定によれば、1cm³当たり60mgのAlを含有していた。

【0082】担持アルミニウム化合物 (シリカゲル上メチルアルミノキサン, SD3216-30/グレース) ー以後、“FMAO on SiO₂”と記載するーを使用する実施例26~30に対しては、固体中に20重量%のアルミニウムを含有した溶媒なし粉末を使用した。

【0083】担持されていないメタロセンを使用する懸濁重合と塊状重合についての実施例に対しては、トルエンに可溶のメチルアルミノキサンを、10重量%のトルエン溶液として使用した。本溶液は、アルミニウム測定によれば、1cm³当たり36mgのAlを含有していた。平均オリゴマー化度は、ベンゼン中の凝固点降下によれば、n=20であった。トルエン可溶のメチルアルミノキサンに関しては、Al:CH₃比が1:1.55であることが測定された。

【0084】以下のような省略記号を使用する。

【0085】

VI = cm³/gで表示した粘度指数

M. = g/モルで表示した重量平均分子量 (ゲル透過クロマトグラフィーにより測定)

M./M. = 分子量分散

M. P. = °Cで表示した融点 (DSCにより

測定, 加熱/冷却速度20°C/分)

II = アイソタクチック指数 (II = m/m+1. 2mr, ¹³C-NMR分光分析法により測定)

MFI230/5 = dg/分で表示したメルトフローインデックス (DIN53735にしたがって測定)

BD = g/dm³で表示したポリマー嵩密度

重合例において使用するメタロセンIの合成 (使用する出発物質は市販されている) :

10 A. 二塩化rac-ジメチルシリルビス (2-メチル-4-フェニル-インデン-1-イル) ジルコニウム (5)

1. (±)-2-(2-フェニルベンジル) プロピオン酸 (1)

6.5g (0.285モル) のナトリウムを160cm³のH₂O非含有EtOH中に混合したものに、48.6g (0.279モル) のジエチルメチルマロネートを滴下した。次いで、70.4g (0.285モル) の臭化2-フェニルベンジルを20cm³のH₂O非含有EtOH中に混合したものを滴下し、本バッチを3時間還流した。溶媒をストリッピングし、残留物に200cm³のH₂Oを加えた。有機相を分離し、水相をNaClで飽和し、それぞれ200cm³のEt₂Oで2回抽出した。抽出物を合わせた有機相をMgSO₄で乾燥した。

【0086】溶媒をストリッピングした後の残留物に500cm³のEtOHと50cm³のH₂Oを混合し、56g (1モル) のKOHを加えた。本反応混合物を4時間還流した。溶媒をストリッピングし、残留物に500cm³のH₂Oを加え、濃塩酸によって溶液をpH1の酸性にした。生成した沈殿物を吸引濾過し、バルブチューブ (bulb tube) 中、250°Cにて激しく泡立てながら30分加熱すると、58.5g (85%) の1が粘稠な油状物として得られた。

【0087】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 11.7 (s, 1H, COOH) 7.1~7.5 (m, 9H, arom. H), 2.3~3.2 (m, 3H, CHおよびCH₂), 0.9 (d, 3H, CH₃)

2. (±)-2-メチル-4-フェニルインデン-1-オン (2)

40 58g (0.242モル) の1を60cm³ (0.83モル) の塩化チオニル中に溶解して得られた溶液を、室温で18時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを10ミリパールにて除去し、それぞれの場合において100cm³のトルエン中に繰り返し溶解することによって、油状残留物から塩化チオニルの付着性残留物を取り除き、そして減圧にてストリッピングを行った。

【0088】得られた酸塩化物に150cm³のトルエンを混合し、これを、48g (0.363モル) のAlCl₃を400cm³のトルエン中に懸濁させた懸濁液に10°Cにて滴下した。滴下完了後、本混合物をさらに3

時間還流した。反応混合物を500gの氷中に注ぎ込み、濃塩酸によって酸性化してpH1とした。有機相を分離し、水相をそれぞれ100cm³のEt₂Oで3回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥すると、50.4g(93%)の2が得られ、これをさらに精製することなく次の反応に使用した。

【0089】¹H-NMR(100MHz, CDC l₃) : 7.2~7.8(m, 8H, arom. H), 3.3(dd, 1H, β-H), 2.5~2.9(m, 2H, α-およびβ-H), 1.3(d, 3H, CH₃)

3. 2-メチル-7-フェニルインデン(3)

50g(0.226ミリモル)の2を450cm³のTHF/MeOH(2:1)に溶解し、12.8g(0.34モル)のホウ水素化ナトリウムを、0℃で撹拌しながら少量ずつ加えた。反応混合物をさらに18時間撹拌し、氷中に注ぎ込み、濃塩酸を加えてpH1にし、そして混合物をEt₂Oで多数回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥した。減圧にて溶媒を除去し、この粗製物をさらに精製することなく1dm³のトルエンと混合し、2gのp-トルエンスルホン酸を加え、本混合物を2時間還流した。反応混合物を200cm³のNaHCO₃飽和水溶液で洗浄し、減圧にて溶媒を除去した。500gのシリカゲル(ヘキサン/CH₂Cl₂)を通して濾過することによって粗製物を精製すると、42g(90%)の3が無色の油状物として得られた。

【0090】¹H-NMR(100MHz, CDC l₃) : 7.0~7.6(m, 8H, arom. H), 6.5(m, 1H, H-C(3)), 3.4(s, 2H, CH₂), 2.1(s, 3H, CH₃)

4. ジメチルビス(2-メチル-4-フェニルインデン)シラン(4)

H₂OとO₂を含まない200cm³のトルエンと、H₂OとO₂を含まない10cm³のTHFとの混合溶媒中に15g(72.7ミリモル)の3を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのヘキサン中2.5M溶液の29cm³(73ミリモル)を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、80℃で1時間加熱した。本バッチを引き続き0℃に冷却し、4.7g(36.4ミリモル)のジメチルジクロロシランを加えた。本混合物を80℃で1時間加熱し、次いで100cm³の水中に注ぎ込んだ。本混合物をEt₂Oで多数回抽出し、有機相を合わせてMgSO₄で乾燥した。溶媒をストリッピングした後に残留した粗製物を、300gのシリカゲル(ヘキサン/CH₂Cl₂)によりクロマトグラフ処理して、12.0g(70%)の4を得た。

【0091】¹H-NMR(100MHz, CDC

l₃) : 7.10~7.70(m, 16H, arom. H), 6.80(m, 2H, H-C(3)), 3.80(s, 2H, H-C(1)), 2.20(m, 6H, CH₃), -0.20(m, 6H, CH₃, Si)

5. 二塩化rac-ジメチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデン)ジルコニウム(5)

H₂OとO₂を含まない100cm³のトルエン中に6.0g(12.9ミリモル)の4を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのヘキサン中2.5M溶液の10.6cm³(26ミリモル)を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、本混合物を3時間還流した。ジリチオ塩(dilithio salt)の懸濁液を-25℃に冷却し、3.2g(13.6ミリモル)の四塩化ジルコニウムを加えた。本バッチを1時間にわたって室温に加熱し、さらに1時間撹拌し、そしてG3ガラス濾過器により濾過した。残留物を50cm³のトルエンで抽出し、合わせた濾液からオイルポンプによる減圧下で溶媒を取り除くと、黄色粉末の形態の9.0gのメタロセンがラセミ体とメソ体との混合物(1:1)として得られた。粗製混合物を、それぞれの場合において20cm³の塩化メチレンと数回撹拌することによって純粋なラセミ化合物(5)を単離した。ラセミ化合物は黄色結晶粉末として残留し、メソ体は洗い落とされた。2.74g(33%)の純粋なラセミ化合物が得られた。

【0092】¹H-NMR(300MHz, CDC l₃) : 7.0~7.7(m, 16H, arom. H), 6.9(s, 2H, H-C(3)), 2.2(s, 6H, CH₃), 1.3(m, 6H, CH₃, Si)

分子量 : 626M⁺, 正しい分解パターン

実施例B

二塩化rac-メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデン)ジルコニウム(7)

1. メチルフェニルビス(2-メチル-4-フェニルインデン)シラン(6) H₂OとO₂を含まない90mlのトルエンと、H₂OとO₂を含まない10mlのTHFとの混合溶媒中に10.3g(50ミリモル)の3を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのヘキサン中2.5M溶液の21ml(52ミリモル)を、アルゴン雰囲気下で室温にて加えた。本混合物を80℃で1時間加熱し、次いで0℃に冷却した。4.8g(25ミリモル)のメチルフェニルジクロロシランを加え、室温にて撹拌を一晩継続した。沈殿したLiClを濾過により分離し、減圧にて溶媒をストリッピングした後の残留粗製物を300gのシリカゲル(ヘキサン/CH₂Cl₂, 9:1)によりクロマトグラフ処理して、4.6g(35%)の6を得た。

【0093】¹H-NMR(100MHz, CDC

1.) : 7.0~7.8 (m, 16H, arom. H), 6.9 (m, 2H, H-C(3)), 3.9 (m, 2H, H-C(1)), 2.3 (m, 6H, CH₃), -0.1 (s, 3H, C H₃ Si)

2. 二塩化rac-メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウム (7)

H₂OとO₂を含まない25mlのトルエン中に2.3g (4.4ミリモル)の6を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのヘキサン中2.5M溶液の3.6ml (8.9ミリモル)を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、本混合物を80℃で3時間加熱した。ジリチオ塩の懸濁液を-30℃に冷却し、1.1g (4.5ミリモル)の四塩化ジルコニウムを加えた。本混合物を1時間にわたって室温に加熱し、さらに1時間攪拌した。G3ガラス濾過器により濾過した後、濾液から溶媒を除去し、残留物を10mlの塩化メチレンから再結晶して、0.2gのラセミ体7をオレンジ色の結晶として得た。

【0094】¹H-NMR (100MHz, CDCl₃) : 7.0~8.2 (m, 21H, arom. H), 6.9 (m, 2H, H-C(3)), 2.4 (s, 3H, CH₃), 2.0 (s, 3H, C H₃), 1.3 (s, 3H, CH₃ Si)。

【0095】

質量スペクトル: 690M⁺, 正しい分解パターン
実施例C

二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウム(12)

1. 3-(2-フェニルフェニル)プロピオン酸 (8)

14g (0.61ミリモル)のナトリウムを400cm³のH₂Oを含まないEtOH中に溶解して得られる溶液に、93cm³ (0.61ミリモル)のマロン酸ジエチルを50cm³のH₂Oを含まないEtOH中に溶解して得られる溶液を室温で滴下した。次いで、150g (0.61ミリモル)の臭化2-フェニルベンジルを200cm³のH₂Oを含まないEtOH中に溶解して得られる溶液を滴下し、本混合物を3時間還流した。102g (1.83モル)のKOHを150cm³のH₂O中に溶解して得られる溶液を室温で滴下し、本混合物をさらに4時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物が完全に溶解するまでH₂Oを残留物に加え、本混合物を濃塩酸によってpH1に酸性化した。生成した沈殿物を吸引濾過し、乾燥し、そして130℃で1時間加熱して、112g (81%)の8を粘稠な油状物として得た。

【0096】¹H-NMR (100MHz, CDCl₃) : 9.1 (s, 1H, COOH), 6.9~7.5 (m, 9H, arom. H), 2.3~3.0 (m, 4H, 2CH₂)。

【0097】2. 4-フェニル-1-インダノン

(9)

102g (0.45モル)の8を37cm³ (0.5モル)の塩化チオニル中に溶解して得られる溶液を、室温で18時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを10ミリバールにて除去し、それぞれの場合において100cm³のトルエン中に繰り返し溶解することによって、油状残留物から塩化チオニルの付着性残留物を取り除き、そして減圧にてストリッピングを行った。

【0098】得られた酸塩化物に200cm³のトルエンを混合し、これを、72g (0.54モル)のAlCl₃を1000cm³のトルエン中に懸濁させた懸濁液に10℃にて滴下した。反応混合物を80℃で1時間加熱し、1000gの水中に注ぎ込み、濃塩酸によって酸性化してpH1とした。有機相を分離し、水相をそれぞれ200cm³のEt₂Oで3回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥すると、96g (96%)の9が得られ、これをさらに精製することなく次の反応に使用した。

20 【0099】¹H-NMR (1000MHz, CDCl₃) : 6.9~7.5 (m, 8H, arom. H), 2.5~3.4 (m, 4H, 2CH₂)。

【0100】3. 7-フェニルインデン(10)

86g (0.41モル)の9を300cm³のTHF/メタノール(2:1)に溶解して得られる溶液に、23g (0.62モル)のNaBH₄を0℃にて少量ずつ加えた。反応混合物を室温で18時間攪拌し、300gの氷中に注ぎ込み、濃塩酸を加えてpHを1とし、本混合物をEt₂Oで多数回抽出した。合わせた有機相をNaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、MgSO₄で乾燥し、そして減圧にて溶媒を除去した。

【0101】得られた粗製物に1000cm³のトルエンを混合し、4.5gのp-トルエンスルホン酸を加え、反応混合物を水分離器を使用して2時間還流し、250cm³のNaHCO₃飽和水溶液で3回洗浄し、そして溶媒を減圧にて除去した。0.1ミリバールにて96~108℃で蒸留すると、33g (41%)の10が無色の油状物として得られた。

40 【0102】¹H-NMR (100MHz, CDCl₃) : 7.1~7.7 (m, 8H, arom. H), 6.9および6.5 (2m, 2H, CH), 3.5 (m, 2H, CH₂)。

【0103】4. ジメチルビス(4-フェニルインデニル)シラン(11)

H₂OとO₂を含まない100cm³のトルエンと、H₂OとO₂を含まない5mlのTHFとの混合溶媒中に10g (50ミリモル)の10を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の18.7cm³ (50ミリモル)を室温にて加え、本混合物を8

0℃で2時間加熱した。引き続きこの黄色懸濁液を0℃に冷却し、3.2 g (25ミリモル) のジメチルジクロロシランを加えた。反応混合物を80℃でさらに1時間加熱し、次いで50 cm³ のH₂Oで洗浄した。減圧にて溶媒を除去し、残留物を-20℃にてヘプタンから再結晶すると、6.7 g (62%) の11が無色結晶 (m. p. 109~110℃) として得られた。

【0104】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~7.7 (m, 18H, arom. H, H-C (3)), 6.8 (dd, 2H, H-C (2)), 3.8 (m, 2H, H-C (1)), -0.2 (s, 6H, CH₃Si)。

5. 二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウム(12)

H₂OとO₂を含まない70 cm³ のEt₂O中に6.6 g (16ミリモル) の11を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の12 cm³ (32ミリモル) を、アルゴン雰囲気下にて室温に加え、本混合物を3時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、H₂OとO₂を含まない50 ml のヘキサンを残留物に加えてG3シュレンクガラス濾過器により濾過し、H₂OとO₂を含まない50 ml のヘキサンで洗浄し、そして乾燥した (室温にて0.1ミリバール)。

【0105】3.6 g (16ミリモル) の四塩化ジルコニウムを80 cm³ の塩化メチレン中に懸濁して得られる懸濁液に、ジリチオ塩を-78℃にて加え、本混合物を18時間にわたって磁気攪拌しながら室温に加温した。本バッチをG3ガラス濾過器により濾過し、残留物をトータル200 cm³ の塩化メチレンで数回に分けて抽出した。合わせた濾液から減圧にて溶媒を除去し、塩化メチレン/ヘキサン (1:1) から再結晶した。ラセミ体とメソ体 (1:1) の混合物5.6 g が得られた。塩化メチレンからさらに再結晶すると、黄色結晶の形態のラセミ錯体 (racemic complex) が得られた。

【0106】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~7.8 (m, 22H, arom. H, およびH-C (3)), 6.1 (d, 2H, H-C (2)), 1.1 (s, 6H, CH₃Si)。

【0107】

質量スペクトル: 598M⁺, 正しい分解パターン

実施例D

二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウム(17)

1. (±)-2-(2-フェニルベンジル)酪酸(13)

23 g (1モル) のナトリウムをH₂Oを含まない400 cm³ のEtOH中に溶解して得られた溶液に、188 g (1モル) のエチルマロン酸ジエチルを100 cm³ のH₂Oを含まないEtOH中に溶解して得られる溶液

を室温にて滴下した。次いで、247 g (1モル) の臭化2-フェニルベンジルを300 cm³ のH₂Oを含まないEtOH中に溶解して得られた溶液を滴下し、本混合物を3時間還流した。170 g (3モル) のKOHを300 cm³ のH₂O中に溶解して得られた溶液を室温にて加え、本混合物をさらに4時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物が完全に溶解するまでH₂Oを残留物に加え、そして本混合物を濃塩酸によってpH1に酸性化した。生成した沈殿物を吸引濾過し、乾燥し、そして130℃で1時間加熱すると、236 g (93%) の13が粘稠な油状物として得られた。

【0108】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 10.3 (s, 1H, COOH), 7.0~7.3 (m, 9H, arom. H), 2.5~3.0 (m, 3H, CHおよびCH₂), 1.5~1.9 (m, 2H, CH₂), 0.9 (t, 3H, CH₃)。

【0109】2. (±)-2-エチル-4-フェニル-1-インダノン(14)

236 g (0.93モル) の13を81 cm³ (1.2モル) の塩化チオニル中に溶解して得られた溶液を、室温で18時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを10ミリバールにて除去し、それぞれの場合において200 cm³ のトルエン中に繰り返し溶解することによって、油状残留物から塩化チオニルの付着性残留物を取り除き、そして減圧にてストリッピングを行った。

【0110】得られた酸塩化物に400 cm³ のトルエンを混合し、これを、133 g (1.0モル) のAlCl₃を2000 cm³ のトルエン中に懸濁させた懸濁液に10℃にて滴下した。反応混合物を80℃で1時間加熱し、2000 g の氷中に注ぎ込み、濃塩酸によって酸性化してpH1とした。有機相を分離し、水相をそれぞれ200 cm³ のEt₂Oで3回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥すると、187 g (85%) の14が得られ、これをさらに精製することなく次の反応に使用した。

【0111】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~7.8 (m, 8H, arom.

40 H), 3.1~3.4 (m, 1H, H-C (3)), 2.5~2.9 (m, 2H, H-C (2) およびH-C (3)), 1.3~2.0 (m, 2H, CH₂), 0.9 (t, 3H, CH₃)。

【0112】3. 2-エチル-7-フェニルインデン(15)

50 g (0.21モル) の14を600 cm³ のTHF/メタノール (2:1) 中に溶解して得られた溶液に、8 g (0.21モル) のNaBH₄を0℃で少量ずつ加え、反応混合物を室温で18時間攪拌し、600 g の氷中に注ぎ込み、濃塩酸を加えてpHを1とし、そして本

混合物を Et_2O で多数回抽出した。有機相を合わせて、 NaHCO_3 飽和水溶液および NaCl 飽和水溶液で洗浄し、そして MgSO_4 で乾燥した。

【0113】得られた粗製物に 1000cm^3 のトルエンを混合し、4.5gのp-トルエンスルホン酸を加え、水分離器を使用して反応混合物を2時間還流し、 250cm^3 の NaHCO_3 飽和水溶液で3回洗浄し、そして減圧にて溶媒を除去した。 135°C にて0.1ミリバールで蒸留すると、33gの15が無色の油状物として得られた。

【0114】 $^1\text{H-NMR}$ (100MHz , CDCl_3): 7.0~7.5 (m, 8H, arom. H), 6.5 (m, 1H, CH), 3.2 (m, 2H, CH_2), 2.5 (dq, 2H, CH_2), 1.1 (t, 3H, CH_3)。

【0115】4. ジメチルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)シラン(16)

H_2O と O_2 を含まない 160cm^3 のトルエンと、 H_2O と O_2 を含まない8mlのTHFとの混合溶媒中に17g(77ミリモル)の15を溶解して得られる溶液に、ブチリチウムのトルエン中20%濃度溶液の 29cm^3 (77ミリモル)を室温にて加え、 80°C で2時間加熱した。黄色懸濁液を引き続き 0°C に冷却し、5g(38ミリモル)のジメチルクロロシランを加えた。反応混合物を 80°C でさらに1時間加熱し、次いで 100cm^3 の H_2O で洗浄した。減圧にて溶媒を除去し、残留物を200gのシリカゲル(ヘキサン/ CH_2Cl_2 : 9:1)によりクロマトグラフ処理して、9g(47%)の16を粘稠な油状物として得た。

【0116】 $^1\text{H-NMR}$ (100MHz , CDCl_3): 6.97~7.4 (m, 16H, arom. H), 6.5 (m, 2H, H-C(3)), 3.7 (m, 2H, H-C(1)), 2.4 (m, 4H, CH_2), 1.1 (t, 6H, CH_3), -0.1 (s, 6H, CH_3Si)。

【0117】5. 二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウム(17)

H_2O と O_2 を含まない 50cm^3 の Et_2O 中に5.6g(11ミリモル)の16を溶解して得られる溶液に、ブチリチウムのトルエン中20%濃度溶液の 8.4cm^3 を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、本混合物を3時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物に H_2O と O_2 を含まない50mlのヘキサンを混合してこれをG3シュレンクガラス濾過器により濾過し、 H_2O と O_2 を含まない50mlのヘキサンで洗浄し、そして乾燥した(0.1ミリバール, 室温)。

【0118】2. 5g(11ミリモル)の四塩化ジルコニウムを 50cm^3 の塩化メチレン中に懸濁させた懸濁液に、ジリチオ塩を -78°C にて加え、磁気攪拌しながら、

ら、18時間にわたって本混合物を室温に加温した。本バッチをG3ガラス濾過器により濾過し、次いで残留物を、トータル 100cm^3 の塩化メチレンを少量ずつ使用して抽出した。合わせた濾液から減圧下にて溶媒を取り除き、トルエン/ヘキサン(1:1)から再結晶すると、ラセミ体とメソ体との混合物(1:1)が2g(27%)得られた。トルエンからさらに再結晶すると、黄色結晶の形態のラセミ錯体得られた。

【0119】 $^1\text{H-NMR}$ (100MHz , CDCl_3): 6.8~7.7 (m, 16H, arom. H), 6.6 (m, 2H, H-C(3)), 2.3~3.9 (m, 4H, CH_2), 1.0~1.4 (m, 12H, CH_3 および CH_3Si)。

【0120】

質量スペクトル: 654⁺, 正しい分解パターン

実施例E

二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウム(24)

1. 2-(1-ナフチル)トルエン(18)
13.9g(0.57モル)のマグネシウム削りくずを H_2O を含まない150mlの Et_2O 中に浸し、5gの2-ブロモトルエンと数片のヨウ素によってグリニャール反応を開始させた。次いで、93g(0.57モル)の1-ブロモトルエンを H_2O を含まない150mlの Et_2O 中に溶解して得られる溶液を、反応混合物が沸騰状態を保持するような速度で滴下した。添加完了後、マグネシウムが完全に反応するまで沸騰を継続させた。

【0121】次いで、次いでこのグリニャール溶液を、118g(0.57モル)の1-ブロモナフタレンと3.5gの二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルを 800cm^3 のトルエン中に溶解して得られる溶液に、内部温度が 50°C を越えないような速度で滴下した。本混合物をさらに3時間還流し、10%濃度の塩酸を500ml加え、有機相を分離し、減圧にて有機相から溶媒を除去した。シリカゲル(ヘキサン)を通して濾過すると、115g(92%)の18が無色の油状物として得られた。

【0122】 $^1\text{H-NMR}$ (100MHz , CDCl_3): 7.2~8.0 (m, 11H, arom. H), 2.0 (s, 3H, CH_3)。

【0123】2. 臭化2-(1-ナフチル)ベンジル(19)

114g(0.52モル)の18と103g(0.58モル)のN-ブロモスクシンイミドを室温にて 200cm^3 のテトラクロロメタン中に溶解し、3gのアゾビスイソプロピロニトリルを加え、本混合物を4時間還流した。沈殿したスクシンイミドを濾別し、減圧にて溶媒を除去し、そして残留物を、1000gのシリカゲル(ヘキサン/塩化メチレン 9:1)を通して濾過する

ことにより精製すると、141 g (82%) の19が無色の油状物として得られた。

【0124】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.1~8.0 (m, 11H, arom. H), 4.2 (q, 2H, CH₂Br)。

【0125】3. (±)-2-(2-(1-ナフチル)ベンジル)プロピオン酸(20)

10 g (0.43ミリモル)のナトリウムをH₂Oを含まない100 cm³のEtOH中に溶解して得られる溶液に、75 g (0.43ミリモル)のメチルマロン酸ジエチルをH₂Oを含まない50 cm³のEtOH中に溶解して得られる溶液を室温にて滴下した。次いで、140 g (0.43ミリモル)の臭化2-フェニルベンジルをH₂Oを含まない200 cm³のEtOH中に溶解して得られる溶液を滴下し、本混合物を3時間還流した。85 g (1.3モル)のKOHを100 cm³のH₂O中に溶解して得られる溶液を室温にて加え、本混合物をさらに4時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物が完全に溶解するまでH₂Oを残留物に加え、本混合物を濃塩酸によってpH1に酸性化した。生成した沈殿物を吸引濾過し、乾燥し、そして130℃で1時間加熱すると、96 g (77%)の20が粘稠な油状物として得られた。

【0126】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 10.1 (s, 1H, COOH), 6.9~8.0 (m, 11H, arom. H), 2.3~3.0 (m, 3H, CH₂およびCH), 0.8 (d, 3H, CH₃)。

【0127】4. (±)-2-メチル-4-(1-ナフチル)-1-インダノン(21)

96 g (0.33モル)の20を37 cm³ (0.5モル)の塩化チオニル中に溶解して得られた溶液を、室温で18時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを10ミリボールにて除去し、それぞれの場合において100 cm³のトルエン中に繰り返し溶解し、そして減圧にてストリップングすることによって、油状残留物から塩化チオニルの付着性残留物を取り除いた。

【0128】得られた酸塩化物に200 cm³のトルエンを混合し、これを、44 g (0.33モル)のAlCl₃を1000 cm³のトルエン中に懸濁させた懸濁液に10℃にて滴下した。滴下完了後、本混合物を80℃にて3時間加熱し、1000 gの水中に注ぎ込み、濃塩酸によってpH1に酸性化した。有機相を分離し、水相をそれぞれ200 cm³の塩化メチレンで3回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥した。1000 gのシリカゲル(ヘキサン/塩化メチレン)によりクロマトグラフィー処理すると、12 g (13%)の21が得られた。

【0129】¹H-NMR (100MHz, CDC

l₃) : 7.3~8.0 (m, 10H, arom. H), 2.2~3.2 (m, 3H, CH₂およびCH), 1.2 (d, 3H, CH₃)。

【0130】5. 2-メチル-7-(1-ナフチル)インデン(22)

12 g (44ミリモル)の21を100 cm³のTHF/メタノール(2:1)中に溶解して得られた溶液に、1.3 g (33ミリモル)のNaBH₄を0℃にて加え、本反応混合物を室温で18時間攪拌し、100 gの水中に注ぎ込み、濃塩酸によりpH1に酸性化し、そしてEt₂Oで多数回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥した。

【0131】こうして得られた粗製物に200 cm³のトルエンを混合し、0.5 gのp-トルエンスルホン酸を加え、本反応混合物を水分離器を使用して2時間還流し、50 cm³のNaHCO₃飽和水溶液で3回洗浄し、減圧にて溶媒を除去した。200 gのシリカゲル(ヘキサン/塩化メチレン)を通して濾過すると、10 g (86%)の22が無色の油状物として得られた。

【0132】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~8.0 (m, 10H, arom. H), 6.6 (m, 1H, CH), 3.0 (m, 2H, CH₂), 2.0 (m, 3H, CH₃)。

【0133】6. ジメチルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)シラン(23)

H₂OとO₂を含まない100 cm³のトルエンと、H₂OとO₂を含まない5 mlのTHFとの混合溶媒中に10 g (38ミリモル)の22を溶解して得られた溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の14.4 cm³ (50ミリモル)を室温にて加え、本混合物を80℃にて2時間加熱した。この黄色懸濁液を0℃に冷却し、2.5 g (19ミリモル)のジメチルジクロロシランを加えた。反応混合物を80℃にてさらに1時間加熱し、次いで50 cm³のH₂Oで洗浄した。減圧にて溶媒を除去し、残留物を-20℃にてヘプタンから再結晶すると、8.2 g (75%)の23が無色の結晶として得られた。

【0134】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.2~8.1 (m, 20H, arom. H), 6.4 (m, 2H, H-C(3)), 4.0 (m, 2H, H-C(1)), -0.1 (s, 6H, CH₃Si)。

【0135】7. 二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウム(24)

H₂OとO₂を含まない70 cm³のEt₂O中に8.0 g (14ミリモル)の23を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の10.5 cm³を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、本混合物を

3時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物にH₂OとO₂を含まない50mlのヘキサンを混合してこれをG3シュレンクガラス濾過器により濾過し、H₂OとO₂を含まない50mlのヘキサンで洗浄し、そして乾燥した(0.1ミリバール, 室温)。

【0136】3. 2g (14ミリモル)の四塩化ジルコニウムを80cm³の塩化メチレン中に懸濁させた懸濁液に、ジリチオ塩を-78℃にて加え、磁気攪拌しながら、18時間にわたって本混合物を室温に加温した。本バッチをG3ガラス濾過器により濾過し、次いで残留物を、トータル400cm³の塩化メチレンを何回かに分けて使用して抽出した。合わせた濾液から減圧下にて溶媒を取り除き、塩化メチレンから再結晶すると、ラセミ体とメソ体との混合物(1:1)が1.5g (15%)得られた。塩化メチレンからさらに再結晶すると、黄色結晶の形態のラセミ錯体が得られた。

【0137】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃): 7.0~8.0 (m, 22H, arom. H), 6.5 (s, 2H, H-C(3)), 2.2 (s, 6H, CH₃), 1.3 (s, 6H, CH₃S i)。

【0138】

質量スペクトル: 729⁺, 正しい分解パターン

実施例F

二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウム(31)

1. 2-(2-ナフチル)トルエン(25)
14g (0.57モル)のマグネシウム削りくずをH₂Oを含まない150mlのEt₂O中に浸し、5gの2-ブロモトルエンと数片のヨウ素によってグリニャール反応を開始させた。次いで、95g (0.58モル)の1-ブロモトルエンをH₂Oを含まない450mlのEt₂O中に溶解して得られる溶液を、反応混合物が沸騰状態を保持するような速度で滴下した。添加完了後、マグネシウムが完全に反応するまで沸騰を継続させた。

【0139】次いで、次いでこのグリニャール溶液を、120g (0.57モル)の2-ブロモナフタレンと3.5gの二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルを800cm³のトルエン中に溶解して得られる溶液に、内部温度が50℃を越えないような速度で滴下した。本混合物をさらに3時間還流し、10%濃度の塩酸を500ml加え、有機相を分離し、減圧にて有機相から溶媒を除去した。シリカゲル(ヘキサン)を通して濾過すると、107g (87%)の25が無色の油状物として得られた。

【0140】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃): 7.0~7.9 (m, 11H, arom. H), 1.9 (s, 3H, CH₃)。

【0141】2. 臭化2-(2-ナフチル)ベンジル

(26)

105g (0.48モル)の25と90g (0.5モル)のN-ブロモスクシンイミドを室温にて2000cm³のテトラクロロメタン中に溶解し、3gのアゾビスイソブチロニトリルを加え、本混合物を4時間還流した。沈殿したスクシンイミドを濾別し、減圧にて溶媒を除去し、そして残留物を、1000gのシリカゲル(ヘキサン/塩化メチレン 9:1)を通して濾過することにより精製すると、112g (79%)の26が無色の油状物として得られた。

【0142】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃): 6.9~8.0 (m, 11H, arom. H), 4.1 (s, 2H, CH₂Br)。

【0143】3. (±)-2-(2-(2-ナフチル)ベンジル)プロピオン酸(27)

8.5g (0.37ミリモル)のナトリウムをH₂Oを含まない100cm³のEtOH中に溶解して得られた溶液に、70g (0.37ミリモル)のメチルマロン酸ジエチルをH₂Oを含まない50cm³のEtOH中に溶解して得られる溶液を室温にて滴下した。次いで、110g (0.37ミリモル)の26をH₂Oを含まない200cm³のEtOH中に溶解して得られる溶液を滴下し、本混合物を3時間還流した。62g (1.1モル)のKOHを100cm³のH₂O中に溶解して得られた溶液を室温にて加え、本混合物をさらに4時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物が完全に溶解するまでH₂Oを残留物に加え、本混合物を濃塩酸によってpH1に酸性化した。生成した沈殿物を吸引濾過し、乾燥し、そして130℃で1時間加熱すると、96g (84%)の27が粘稠な油状物として得られた。

【0144】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃): 10.9 (s, 1H, COOH), 7.0~8.1 (m, 11H, arom. H), 2.3~3.0 (m, 3H, CH₂およびCH), 1.0 (d, 3H, CH₃)。

【0145】4. (±)-2-メチル-4-(2-ナフチル)-1-インダノン(28)

89g (0.31モル)の27を37cm³ (0.5モル)の塩化チオニル中に溶解して得られた溶液を、室温で18時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを10ミリバールにて除去し、それぞれの場合において100cm³のトルエン中に繰り返し溶解し、そして減圧にてストリップングすることによって、油状残留物から塩化チオニルの付着性残留物を取り除いた。

【0146】得られた酸塩化物に200cm³のトルエンを混合し、これを、44g (0.33モル)のAlCl₃を1000cm³のトルエン中に懸濁させた懸濁液に10℃にて滴下した。滴下完了後、本混合物を80℃にて3時間加熱し、1000gの水中に注ぎ込み、濃塩酸によって酸性化してpH1とした。有機相を分離し、水

相をそれぞれ200 cm³の塩化メチレンで3回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥した。100 gのシリカゲル(ヘキサン/AeOEt)によりクロマトグラフィー処理すると、27 g (33%)の28が得られた。

【0147】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.1~8.0 (m, 10H, arom. H), 2.2~3.3 (m, 3H, CH₂およびCH), 1.1 (d, 3H, CH₃)。

【0148】5. 2-メチル-7-(2-ナフチル)インデン(29)

27 g (100ミリモル)の28を200 cm³のTHF/メタノール(2:1)中に溶解して得られた溶液に、3.8 g (100ミリモル)のNaBH₄を0℃にて加え、本反応混合物を室温で18時間攪拌し、100 gの氷中に注ぎ込み、濃塩酸によりpH1に酸性化し、そして本混合物をEt₂Oで多数回抽出した。有機相を合わせて、NaHCO₃飽和水溶液およびNaCl飽和水溶液で洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥した。

【0149】こうして得られた粗製物に500 cm³のトルエンを混合し、1.5 gのp-トルエンスルホン酸を加え、本反応混合物を水分離器を使用して2時間還流し、50 cm³のNaHCO₃飽和水溶液で3回洗浄し、減圧にて溶媒を除去した。200 gのシリカゲル(ヘキサン/塩化メチレン)を通して濾過すると、18.4 g (72%)の29が無色の油状物として得られた。

【0150】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~8.0 (m, 10H, arom. H), 6.6 (m, 1H, CH), 3.0 (m, 2H, CH₂), 2.0 (m, 3H, CH₃)。

【0151】6. ジメチルビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル)シラン(30)
H₂OとO₂を含まない70 cm³のトルエンと、H₂OとO₂を含まない4 mlのTHFとの混合溶媒中に18 g (70ミリモル)の29を溶解して得られた溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の26 cm³ (70ミリモル)を室温にて加え、本混合物を80℃にて2時間加熱した。この黄色懸濁液を0℃に冷却し、4.5 g (35ミリモル)のジメチルジクロロシランを加えた。反応混合物を80℃にてさらに1時間加熱し、次いで50 cm³のH₂Oで洗浄した。減圧にて溶媒を除去し、残留物を-20℃にてヘプタンから再結晶すると、10.8 g (54%)の30が無色の結晶として得られた。

【0152】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~8.1 (m, 20H, arom. H), 6.4 (m, 2H, H-C(3)), 4.0 (m, 2H, H-C(1)), -0.1 (s, 6H, CH₃Si)。

【0153】7. 二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウム(31)

H₂OとO₂を含まない70 cm³のEt₂O中に10.5 g (18ミリモル)の30を溶解して得られる溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の13.6 cm³を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、本混合物を3時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物にH₂OとO₂を含まない50 mlのヘキサンを混合してこれをG3シュレンクガラス濾過器により濾過し、H₂OとO₂を含まない50 mlのヘキサンで洗浄し、乾燥した(0.1ミリバル、室温)。

【0154】4. 2 g (18ミリモル)の四塩化ジルコニウムを80 cm³の塩化メチレン中に懸濁させた懸濁液に、ジリチオ塩を-78℃にて加え、磁気攪拌しながら、18時間にわたって本混合物を室温に加温した。本バッチをG3ガラス濾過器により濾過し、次いで残留物を、トータル400 cm³の塩化メチレンを何回かに分けて使用して抽出した。合わせた濾液から減圧にて溶媒を取り除き、塩化メチレンから再結晶すると、ラセミ体とメソ体との混合物(1:1)が3.1 g (23%)得られた。塩化メチレンからさらに再結晶すると、黄色結晶の形態のラセミ錯体が得られた。

【0155】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~8.0 (m, 22H, arom. H), 6.9 (s, 2H, H-C(3)), 2.2 (s, 6H, CH₃), 1.3 (s, 6H, CH₃Si)。

【0156】実施例G
二塩化rac-エタンジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウム(33)

1. 1, 2-ビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)エタン(32)
50 g (0.24モル)の3を500 mlのTHF中に溶解して得られた溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の90 cm³ (0.24モル)を加えた。本混合物を60℃で2時間攪拌し、-78℃に冷却し、22.5 g (0.12モル)のジプロモエタンを加え、18時間にわたって室温に加温した。反応混合物を50 cm³のH₂Oで洗浄し、減圧にて溶媒を除去し、得られた残留物を500 gのシリカゲル(ヘキサン/塩化メチレン 9:1)によりクロマトグラフィー処理すると、2.5 g (5%)の32が黄色油状物として得られた。この油状物は-20℃で徐々に固化した。

【0157】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~8.1 (m, 20H, arom. H), 6.4 (m, 2H, H-C(3)), 4.0 (m, 2H, H-C(1)), -0.1 (s, 6H, CH₃Si)。

50 【0158】2. 二塩化rac-エタンジイルビス

(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウム (33)

H₂OとO₂を含まない20mlのEt₂O中に2.3g (5ミリモル)の32を溶解して得られた溶液に、ブチルリチウムのトルエン中20%濃度溶液の4cm³ (10ミリモル)を、アルゴン雰囲気下で室温にて加え、本混合物を3時間還流した。減圧にて溶媒を除去し、残留物にH₂OとO₂を含まない30mlのヘキサンを混合してG3シュレンクガラス濾過器を通して濾過し、H₂OとO₂を含まない30mlのヘキサンで洗浄し、乾燥した (0.1ミリバール, 室温)。

【0159】1.2g (5ミリモル)の四塩化ジルコニウムを30cm³の塩化メチレン中に懸濁して得られる懸濁液に、ジリチオ塩を-78℃にて加え、本混合物を、磁気攪拌しながら18時間にわたって室温に加温した。本バッチをG3ガラス濾過器を通して濾過し、トータル100cm³の塩化メチレンを何回かに分けて、残留物を抽出した。合わせた濾液から減圧にて溶媒を除去し、塩化メチレン/ヘキサンから再結晶すると、ラセミ体とメソ体との混合物 (1:1) が0.5g (18%) 得られた。トルエンからさらに再結晶すると、黄色結晶の形態のラセミ錯体が得られた。

【0160】¹H-NMR (100MHz, CDC l₃) : 7.0~7.7 (m, 16H, arom. H), 6.6 (m, 2H, H-C (3)), 3.4~4.1 (m, 4H, H₂C-CH₂), 2.1 (s, 6H, CH₃)。

【0161】

質量スペクトル: 598⁺, 正しい分解パターン

実施例H

Me₂Si (2-Me-2-Ph-インデニル)₂ZrMe [BPh₄] (35)

1. rac-ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジメチルジルコニウム (34)

H₂OとO₂を含まない10cm³のEt₂O中に0.5g (0.8ミリモル)のrac-5を溶解して得られた溶液に、メチルリチウムのEt₂O中1.6M (1.6ミリモル)溶液の1cm³を-30℃にて加え、本混合物を0℃で1時間攪拌した。減圧にて溶媒を除去し、残留物にH₂OとO₂を含まない20cm³のヘキサンを混合し、G3ガラス濾過器を通して濾過すると、0.34g (72%)の34が得られた。

【0162】

質量スペクトル: 588M⁺, 正しい分解パターン

2. Me₂Si (2-Me-4-Ph-インデニル)₂ZrMe [BPh₄] (35)

0.25gのトリブチルアンモニウムテトラフェニルボレート30cm³のトルエン中に溶解して得られた溶液に、0.2g (0.3ミリモル)の34を0℃にて加

えた。本混合物を攪拌しながら50℃に加温し、この温度で15分攪拌した。本溶液の少量を使用して重合の検討を行った。

【0163】実施例1

16dm³容量の乾燥した反応器を先ず窒素で、次いでプロピレンでフラッシングし、10dm³の液体プロピレンを充填した。メチルアルミノキサン (トルエン溶液 30cm³) を加え、本バッチを30℃で15分攪拌した。

10 【0164】これと並行して、メチルアルミノキサンのトルエン溶液20cm³ (27ミリモルのA1)中に1.1mgのrac-5を溶解し、15分間静置することによって反応させた。次いで本溶液を反応器中に導入し、50℃の重合温度に加熱し (4℃/分)、そしてこの重合系を冷却することにより50℃で1時間保持した。20cm³のイソプロパノールを加えることによって重合を停止させた。過剰のモノマーをガス形態にて除去し、減圧にてポリマーを乾燥すると、0.9kgのポリプロピレンが得られた。反応器においては、内壁と攪拌機に対し薄い付着物が認められた。触媒活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり818kgのPPであった。VI=905cm³/g; m. p.=159.4℃; II=98.8%; mmmm=95.4%; M_n=1,100,000g/モル; M_w/M_n=2.5

実施例2

使用した触媒が0.9mgのrac-5であり、そして重合温度が70℃であること以外は、実施例1の重合を繰り返した。1.4kgのポリプロピレンが得られた。反応器においては、内壁と攪拌機に対し厚い付着物が認められた。触媒活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり1,555kgのPPであった。VI=719cm³/g; m. p.=157.7℃

実施例3

“MAO on SiO₂”の懸濁液22cm³ (49ミリモルのA1)を、アルゴン雰囲気下にてG3シュレンクガラス濾過器中に導入し、4.5mgのrac-5を10cm³のトルエン中に溶解して得られた溶液 (7.2マイクロモルのZr)を加えた。反応混合物を室温で30分攪拌し、このとき反応混合物の色が赤に変わり、そして徐々に薄れていった。本混合物を濾過し、得られた固体を10cm³のヘキサンで3回洗浄した。ヘキサンを含有したフィルター残留物を20cm³のヘキサン中に再び懸濁させ、重合の検討を行った。

【0165】これと並行して、16dm³容量の乾燥した反応器を先ず窒素で、次いでプロピレンでフラッシングし、10dm³の液体プロピレンを充填した。3cm³のトリイソブチルアルミニウム (高純度, 12ミリモル)を30cm³のヘキサンで希釈してこれを反応器中に導入し、本バッチを30℃で15分間攪拌した。次いで触媒懸濁液を反応器中に導入し、50℃の重合温度に

加熱し(4℃/分)、そして本重合系を冷却することにより50℃にて1時間保持した。20cm³のイソプロパノールを加えることによって重合を停止させた。300gのポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対し付着物は認められなかった。触媒活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり67kgのPPであった。VI=1380cm³/g; m. p.=156℃

実施例4

“MAO on SiO₂”の懸濁液13cm³(29ミリモルのAl)、および1.8mgのrac-5(2.9マイクロモルのZr)を使用したこと以外は、実施例3に記載の担持触媒系の合成を繰り返した。

【0166】実施例3の場合と同様に、70℃にて重合を行った。420gのポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対し付着物は認められなかった。触媒活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり233kgのPPであった。VI=787cm³/g; m. p.=149.5℃.

実施例5

“MAO on SiO₂”の懸濁液150cm³(335ミリモルのAl)、および44.2mgのrac-5(7.03マイクロモルのZr)を使用し、そして反応混合物を室温で60分攪拌したこと以外は、実施例3に記載の担持触媒系の合成を繰り返した。次いで固体を濾別し、50cm³のヘキサンで3回洗浄した。ヘキサンを含有したフィルター残留物を減圧にて乾燥すると、さらさらした淡いピンク色の粉末が得られた。33.3gの乾燥した担持触媒が得られた。

【0167】重合に際しては、この乾燥触媒の2.98g(4mg=Zrの6.3マイクロモル)を20cm³のヘキサン中に再懸濁させた。

【0168】実施例3の場合と同様に70℃にて重合を行った。1.05kgのポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対し付着物は認められなかった。触媒活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり263kgのPPであった。VI=944cm³/g; m. p.=156℃.

実施例6

1.5dm³容量の乾燥した反応器を窒素でフラッシングし、20℃にて750cm³のベンジン留分〔沸点範囲100~120℃、芳香族化合物は取り除かれている(“Exxsol 100/120”)〕を仕込んだ。

実施例	H ₂ のdm ³ (s. t.)	メタロセンの活性 [(メタロセン1g ×1時間) 当たりのPPのkg]	VI [cm ³ /g]
9	1.5	1640	495
10	3	1590	212
11	4.5	1720	142
12	200	1580	17

実施例9~12は、本発明によるメタロセンの良好な水

次いで反応器のガススペースを、8バールのプロピレンを導入し、圧力を解放し、そしてこの手順を4回繰り返すことによってフラッシングして窒素を追い出した。次いでメチルアルミノキサン(トルエン溶液3.75cm³(MAOの10重量%))を加えた。反応器内容物を攪拌しながら15分間にわたって30℃に加熱し、そして500rpmの攪拌速度にてプロピレンを加えることによって、全体の圧力を8バールになるようセットした。

【0169】これと並行して、0.1mgのrac-5をメチルアルミノキサンのトルエン溶液1.25cm³中に溶解し、15分間静置することによって完全に反応させた。次いで本溶液を反応器中に導入し、重合系を50℃の温度に加熱し、そして適切に冷却することによって1時間この温度に保持した。この時間中、プロピレンを適切に供給することによって圧力を8バールに保持し、2cm³のイソプロパノールを加えることによって反応を停止させ、得られたポリマーを濾別し、そして減圧にて乾燥した。

【0170】16gのポリプロピレンが得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対し付着物が認められた。触媒活性は、(メタロセン1g×1時間×1バール)当たり20kgのPPであった。VI=833cm³/g; m. p.=159℃.

実施例7

重合温度が60℃であること以外は、実施例6に記載の重合を繰り返した。

【0171】35gのポリプロピレンが得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対し付着物が認められた。触媒活性(CTY_{rel})は、(メタロセン1g×1時間×1バール)当たり44kgのPPであった。VI=484cm³/g; m. p.=159℃.

実施例8

重合温度が70℃であること以外は、実施例6に記載の重合を繰り返した。

【0172】88gのポリプロピレンが得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対し付着物が認められた。触媒活性(CTY_{rel})は、(メタロセン1g×1時間×1バール)当たり110kgのPPであった。VI=414cm³/g; m. p.=159℃.

実施例9~12

手順は実施例2に記載の通りである。しかしながら、液体プロピレンで充填する前に水素を計量した。

【0173】

実施例	H ₂ のdm ³ (s. t.)	メタロセンの活性 [(メタロセン1g ×1時間) 当たりのPPのkg]	VI [cm ³ /g]
9	1.5	1640	495
10	3	1590	212
11	4.5	1720	142
12	200	1580	17

素利用状況を示している。ワックス領域への分子量調節

が可能である(実施例12参照)。

【0174】実施例13

手順は実施例3に記載の通りである。しかしながら、触媒を加える前に0.2バールの水素を反応器に導入し、重合温度は60℃とした。しかしながら、重合時にエチレンを均一な速度で計量導入した。トータルで12gのエチレンを反応器中に導入した。0.4kgのエチレンコポリマーが得られた。本メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり88kgのコポリマーであった。ポリマーのエチレン含量は2.4重量%であり、エチレンは主として独立した単位(isolated unit)として組み込まれていた。VI=200cm³/g; 融点143℃。

【0175】実施例14

手順は実施例13に記載の通りである。しかしながら、重合時にトータル34gのエチレンを導入した。7重量%のエチレンを含有した0.38kgのエチレン-プロピレンコポリマーが得られた。VI=120cm³/g; 融点121℃。

【0176】実施例15

手順は実施例4に記載の通りである。しかしながら、重合時に4gのエチレンを導入し、重合の前に0.1バールの水素を導入した。0.52kgのエチレン-プロピレンコポリマーが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり286kgのコポリマーであった。ポリマーのエチレン含量は6.1重量%であり、エチレンの大部分は独立した単位として組み込まれていた。VI=150cm³/g; 融点116℃。

【0177】実施例16

150dm³容量の乾燥した反応器を窒素でフラッシングし、20℃にて80dm³のベンジン留分(沸点範囲100~120℃、芳香族化合物が取り除かれている)を充填した。次いで反応器のガススペースを、2バールのプロピレンを導入し、圧力を解放し、そしてこの手順を4回繰り返すことによってフラッシングして窒素を追い出した。50リットルの液体プロピレンを加えた後、メチルアルミノキサンのトルエン溶液64cm³(100ミリモルのAlに相当、凝固点降下法によれば分子量1080g/モル)を加え、そして反応器内容物を50℃に加熱した。水素を導入することによって、反応器のガススペースに2.0%の水素含量をもたせ、そして第1の重合工程時に引き続き導入することによってこの水素含量を一定に保持した。

【0178】9.8mgのrac-7をメチルアルミノキサンのトルエン溶液32ml(50ミリモルのAlに相当する)中に溶解し、15分間静置後に本溶液を反応器中に導入した。第1の重合工程において、重合を50℃で5時間行った。次いでガス状成分を3バールの反応器圧力で除去し、2000gのエチレンガスを供給した。この操作時に反応器の圧力は8バールに増大し、4

0℃にてさらに14時間重合を続けた後、CO₂ガスによって反応を停止させた。

【0179】18.6kgのブロックコポリマーが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり99.9kgのコポリマーであった。VI=230cm³/g; MFI(230/5)=11dg/分; MFI(230/2.16)=3.7dg/分;

第1の重合工程におけるポリマーの融点:159℃; 第2の重合工程におけるポリマーのガラス転移温度:-38℃。このブロックコポリマーは5%のエチレンを含有した。本生成物の分別によれば、69重量%のホモポリマーと31重量%のコポリマーという組成が得られ、このとき前記コポリマーは15重量%のエチレン含量を有し、平均C₂ブロック長は2.2であった。

【0180】実施例16a

手順は実施例16に記載の通りである。

【0181】3mgのrac-24をメチルアルミノキサンのトルエン溶液32ml(50ミリモルのAlに相当する)中に溶解し、15分静置後に反応器中に導入した。第1の重合工程において、50℃で2.5時間重合を行った。3バールの反応器圧力にてガス状成分を除去し、3000gのエチレンを供給した。この操作時に反応器の圧力は8バールに増大し、40℃にてさらに8時間重合を続けた後、CO₂ガスによって反応を停止させた。

【0182】16.5kgのブロックコポリマーが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり524kgのコポリマーであった。VI=480cm³/g; MFI(230/5)=2dg/分; 第1の重合工程におけるポリマーの融点:162℃; 第2の重合工程におけるポリマーのガラス転移温度:-54℃。このブロックコポリマーは15%のエチレンを含有していた。

【0183】実施例17

手順は実施例1に記載の通りである。但し、12.5mgのメタロセンrac-7を使用した。1.5kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり120kgのPPであった。VI=1050cm³/g; 融点159℃。

【0184】実施例18

手順は実施例2に記載の通りである。但し、4.1mgのメタロセンrac-7を使用した。1.3kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり317kgのPPであった。VI=555cm³/g; 融点157℃。

【0185】比較例A

手順は実施例1に記載の通りである。但し、12.5mgの二塩化rac-フェニル(メチル)シランジイルビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムを使用した。1.35kgのポリプロピレンが得られた。メタ

51

ロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり108kgのPPであった。 $VI=1050\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点149℃。

【0186】比較例B

手順は実施例1に記載の通りである。但し、12.5mgの二塩化rac-フェニル(メチル)シランジイルビス(1-インデニル)ジルコニウムを使用した。0.28kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり22.4kgのPPであった。 $VI=74\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点141℃。

【0187】実施例19

手順は実施例1に記載の通りである。但し、3.3mgのrac-24を使用した。0.78kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり237kgのPPであった。 $VI=1700\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点163℃； $M_n=2.1\times 10^6\text{ g/モル}$ ； $MFI(230/21.6)=1\text{ dg/分}$ ； $M_w/M_n=2.1$ 。

【0188】実施例19a

手順は実施例2に記載の通りである。但し、1.0mgのrac-24を使用した。1.2kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり1200kgのPPであった。 $VI=1100\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点161℃。

【0189】実施例20

手順は実施例1に記載の通りである。但し、重合温度は40℃であり、6.0mgのrac-17を使用した。1.95kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり325kgのPPであった。 $VI=1320\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点162℃； $M_n=1.79\times 10^6\text{ g/モル}$ ； $M_w/M_n=2.3$ 。

【0190】比較例C

手順は実施例20に記載の通りである。但し、従来のメタロセンである二塩化rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-1-インデニル)ジルコニウムを使用した。0.374kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり62.3kgのPPであった。 $VI=398\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点147℃； $M_n=450,000\text{ g/モル}$ ； $M_w/M_n=2.5$ 。

【0191】実施例21

手順は実施例1に記載の通りである。但し、5.2mgのrac-31を使用した。1.67kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり321kgのPPであった。 $VI=980\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点158℃。

【0192】実施例22

手順は実施例1に記載の通りである。但し、重合を30℃にて行い、3.7mgのrac-33を使用した。

52

0.35kgのポリプロピレンが得られた。メタロセンの活性は、(メタロセン1g×1時間)当たり94kgのPPであった。 $VI=440\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点153℃。

【0193】実施例23

16dm³容量の乾燥した反応器をプロピレンでフラッシングし、10dm³の液体プロピレンを充填した。

H. 2からの反応生成物の1.1cm³(7.5mgのrac-34に相当する)を20cm³のトルエン中に溶解し、これを30℃にて反応器中に導入した。反応器を50℃に加熱し(10℃/分)、重合系を冷却することによりこの温度で1時間保持した。CO₂ガスを加えることによって重合を停止させた。過剰のモノマーをガスの形で除去し、ポリマーを80℃で減圧にて乾燥した。2.45kgのポリプロピレンが得られた。 $VI=875\text{ cm}^3/\text{g}$ ；融点160℃。

実施例24

16dm³容量の乾燥した反応器を窒素でフラッシングし、20℃で10dm³のベンジン留分(沸点範囲100~120℃、芳香族化合物が除去されている)を充填した。2バールのエチレンを導入し、圧力を解放し、そしてこの操作を4回繰り返すことによって、反応器のガススペースから窒素を追い出した。メチルアルミノキサン(トルエン溶液30cm³(45ミリモルのAlに相当、凝固点降下法によれば分子量700g/モル)を加えた。反応器内容物を攪拌しながら15分間にわたって30℃に加熱し、250rpmの攪拌速度でエチレンを加えることによって、全体としての圧力を5バールにセットした。

【0194】これと並行して、メチルアルミノキサンのトルエン溶液20cm³中に3.2gのrac-12を溶解し、15分間静置することによって予備活性化した。次いでこの溶液を反応器中に導入し、重合系を50℃の温度に加熱し、そして適切に冷却することによって、この温度で4時間保持した。この時間中、エチレンを適切に供給することによって、全体としての圧力を5バールに保持した。

【0195】20mlのイソプロパノールを加えることによって重合を停止させ、ポリマーを濾別し、そして減圧にて乾燥した。0.7kgのポリプロピレンが得られた。 $VI=690\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

実施例25

実施例24に記載の手順にしたがった。実施例23とは異なり、1.8mgのrac-7を使用し、重合系を70℃に加熱し、そしてこの温度を1時間保持した。0.9kgのポリエチレンが得られた。 $VI=730\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

実施例26

攪拌可能な容器にて100cm³のトルエン中に15gの“F-MAO on SiO₂”(111ミリモルのA

1) を懸濁させ、 -20°C に冷却した。これと並行して、 155mg (0.246ミリモル) の rac-5 を 75cm^3 のトルエン中に溶解し、本溶液を30分におたって前記懸濁液に滴下した。本混合物を、攪拌しながら徐々に室温に加温し、このとき懸濁液は赤色を呈した。次いで本混合物を 80°C で1時間攪拌した後、室温に冷却し、濾過し、そして得られた固体を、それぞれ 100cm^3 のトルエンで3回、および 100cm^3 のヘキサンで1回洗浄した。濾液は赤色を呈していた。ヘキサンを含有したフィルター残留物を減圧にて乾燥すると、 13.2g のさらさらした淡赤色の担持触媒が得られた。分析によれば、触媒 1g 当たりジルコニウムの含量は 3.2mg であった。

【0196】重合：重合に対しては、 50cm^3 のベンジン留分（沸点範囲 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，芳香族化合物が除去されている）中に 2.08g の触媒を懸濁させた。重合は、 60°C にて実施例3の場合と同様に行った。 1100g のポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対して付着物は認められなかった。活性 $= 16.5\text{kg}$ の $\text{PP}/(\text{メタロセン}1\text{g} \times 1\text{時間})$ ； $\text{VI} = 1100\text{cm}^3/\text{g}$ ；融点 $= 153^{\circ}\text{C}$ ； $\text{M}_n = 1,485,000$ ； $\text{M}_w/\text{M}_n = 3.2$ ； $\text{MFI}(230/5) = 0.1\text{dg}/\text{分}$ ； $\text{BD} = 440\text{g}/\text{dm}^3$ 。

実施例27

50cm^3 のベンジン留分（沸点範囲 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，芳香族化合物が除去されている）中に実施例26からの触媒 1.31g を懸濁させた。重合は、 70°C にて実施例3の場合と同様に行った。 1300g のポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対して付着物は認められなかった。活性 $= 310\text{kg}$ の $\text{PP}/(\text{メタロセン}1\text{g} \times 1\text{時間})$ 。 $\text{VI} = 892\text{cm}^3/\text{g}$ ；融点 $= 150^{\circ}\text{C}$ ； $\text{M}_n = 1,290,000$ ； $\text{M}_w/\text{M}_n = 3.0$ ； $\text{BD} = 410\text{g}/\text{dm}^3$ 。

実施例28

0.845g の rac-5 を 500cm^3 のトルエン中に溶解して得られる溶液を 90g の “ F-MAO on SiO_2 ” と反応させ、 500cm^3 のトルエン中に懸濁させたこと以外は、実施例26に記載の手順を繰り返した。 84g の赤色粉末触媒が得られた。分析によれば、固体 1g 当たりメタロセンの含量は 9mg であり、赤色の濾液は 13mg のジルコニウムを含有していた。

【0197】重合： 50ml のベンジン留分（沸点範囲 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，芳香族化合物が除去されている）

中に 1.1g の担持触媒を懸濁させた。重合は、 70°C にて実施例3の場合と同様に行った。 2850g のポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対して付着物は認められなかった。活性 $= 288\text{kg}$ の $\text{PP}/(\text{メタロセン}1\text{g} \times 1\text{時間})$ ； $\text{VI} = 638\text{cm}^3/\text{g}$ ；融点 $= 150^{\circ}\text{C}$ ； $\text{MFI}(230/5) = 0.5\text{dg}/\text{分}$ ； $\text{BD} = 410\text{g}/\text{dm}^3$ 。

実施例29

不活性条件下にてソックスレー抽出器を使用して、トルエンで抽出することによって、 $100\mu\text{m}$ 未満の粒径を有する微孔質ポリプロピレン粉末 (AKZO) から不純物を除去し、トリメチルアルミニウムのトルエン中 $20\text{重量}\%$ 濃度の溶液で洗浄し、そして減圧にて乾燥した。これと並行して、メチルアルミノキサン (AKZO) のトルエン溶液 40cm^3 中に 51.1mg の rac-5 を溶解し、 15分間 静置することによって完全に反応させた。 16.5g の PP 粉末を導入し、担体の孔中のガスと溶媒の一部を減圧にすることによって除去し、触媒溶液を十分に吸収させた。反応容器を激しく震盪することによって、微細でさらさらした 46g の均質赤色粉末が得られた。 10g の担持触媒粉末を、ロータリーエバポレーター中で不活性条件下にてエチレンと 30分間 予備重合させた。エチレンの過剰圧力を、圧力調整弁により 0.1バール にて一定に保持し、反応容器を 0°C に冷却しながら連続的に回転させることによって、触媒粉末のミキシングを行った。 12g の予備重合した触媒が得られた。

【0198】重合： 50cm^3 のベンジン留分（沸点範囲 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，芳香族化合物が除去されている）中に 4.6g の担持予備重合触媒を懸濁させた。重合は、 70°C にて実施例3の場合と同様に行った。 250g のポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対して付着物は認められず、また平均粒径は $1,000\mu\text{m}$ であった。活性 $= 59\text{kg}$ の $\text{PP}/(\text{メタロセン}1\text{g} \times 1\text{時間})$ ； $\text{VI} = 734\text{cm}^3/\text{g}$ ；融点 $= 152^{\circ}\text{C}$ ； $\text{BD} = 390\text{g}/\text{dm}^3$ 。

実施例30

重合検討のため、 50cm^3 の n -デカン中に、実施例29からの 1g の担持非予備重合触媒を懸濁させた。重合は、 70°C にて実施例3の場合と同様に行った。 600g のポリプロピレン粉末が得られた。反応器においては、内壁や攪拌機に対して薄い付着物が認められ、また平均粒径は $2000\mu\text{m}$ 以上であった。活性 $= 540\text{kg}$ の $\text{PP}/(\text{メタロセン}1\text{g} \times 1\text{時間})$ ； $\text{VI} = 1400\text{cm}^3/\text{g}$ ；融点 $= 157.7^{\circ}\text{C}$ ； $\text{BD} = 280\text{g}/\text{dm}^3$ 。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴァルター・スパレック
ドイツ連邦共和国デー—6237 リーデルバ
ッハ/タウヌス, ズルツバッヒャー・シュ
トラーセ 63
- (72)発明者 アンドレアス・ヴィンター
ドイツ連邦共和国デー—6246 グラウスヒ
ュッテン/タウヌス, タウヌスブリック
10
- (72)発明者 ユルゲン・ローアマン
ドイツ連邦共和国デー—6233 ケルクハイ
ム (タウヌス), ハインプファド 5